

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

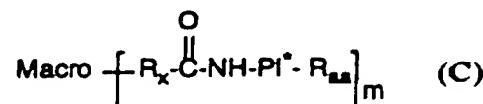
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G02B 1/04, C08F 2/50, G03F 7/031, C08F 290/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/21167 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juli 1996 (11.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH95/00309 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. December 1995 (27.12.95) (30) Prioritätsdaten: 3967/94-8 30. December 1994 (30.12.94) CH 3968/94-0 30. December 1994 (30.12.94) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA- GEIGY AG [CH/CH]; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHABRECEK, Peter [SK/CH]; Friedrichstrasse 13, CH-4055 Basel (CH). LOHMANN, Dieter [CH/CH]; Mittelweg 56, CH-4142 Münchenstein (CH). DIETLIKER, Kurt [CH/CH]; Avenue Jean-Marie Musy 6, CH-1700 Fribourg (CH). (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA-GEIGY AG; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	

(54) Title: POLYMERS BASED ON BLOCK COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: POLYMERE AUF DER GRUNDLAGE VON BLOCKCOPOLYMEREN

(57) Abstract

The invention concerns cross-linked polymers which are the polymerization products of a polymerizable mixture containing the following components: a) a macromer of formula (C) in which Macro is an m-valent macromer group from which m of the R_x-H groups have been removed, the R_x groups are, independently of each other, a bond, -O-, -NR_N- or -S-, R_N being hydrogen or lower alkyl, PI* is a bivalent photo-initiator group, R_{aa} is the part of the photo-initiator which forms the less reactive radical when the photo-initiator splits up, and m is a whole number from 1 to 100; b) a copolymerizable vinyl monomer and c) a copolymerizable cross-linking agent. These polymers are particularly suitable for use in the production of moulded articles such as contact lenses.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft vernetzte Polymere, bei denen es sich um die Polymerisationsprodukte eines polymerisationsfähigen Gemisches handelt, das die folgenden Bestandteile enthält: a) ein Makromer der Formel (C), worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen R_x-H entfernt ist, R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, -NR_N- oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder Niederalkyl steht, PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht, R_{aa} für den Teil eines Photoinitiators steht, der bei einer Aufspaltung des Photoinitiators das weniger reaktive Radikal bildet, und m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht, b) ein copolymerisierbares Vinylmonomer und c) einen copolymerisierbaren Vernetzer. Diese Polymere eignen sich insbesondere für die Herstellung von Formkörpern, wie für Kontaktlinsen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

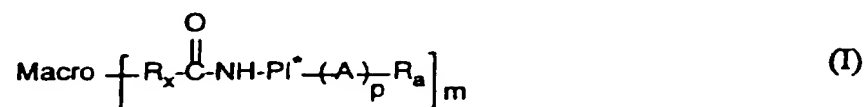
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Polymere auf der Grundlage von Blockcopolymeren

Die Erfindung betrifft neue Polymere auf der Grundlage von segmentierten Copolymeren, z.B. Blockcopolymeren, die sich insbesondere für die Herstellung von Formkörpern eignen, ferner Formkörper enthaltend derartige Polymere, ferner die Verwendung der Polymere zur Herstellung von Formkörpern und Verfahren zur Herstellung der Polymere und der Formkörper. Bevorzugte Formkörper sind ophthalmische Linsen, insbesondere Kontaktlinsen. Die Polymere zeichnen sich unter anderem dadurch gegenüber bekannten Polymeren aus, dass sie Reste von Photoinitiatoren an den Trennstellen der Blöcke eingebaut enthalten. Die Kopplung der Blöcke erfolgt in einer photochemischen Reaktion, die eine weitgehende Kontrolle der Segmentlänge der aufwachsenden terminalen oder pendenten Polymerblöcke gestattet. Unter einem segmentierten Copolymer werden erfindungsgemäss Blockcopolymere, Pfropfcopolymere, insbesondere Kammcopolymere, oder Sterncopolymere verstanden.

Die erfindungsgemässen segmentierten Copolymere weisen die generelle Formel I auf



worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen $\text{R}_x\text{-H}$ entfernt ist,

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, - NR_N - oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder Niederalkyl steht,

PI^* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,

A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist,

jedes R_a unabhängig voneinander für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrucher einer Polymerisation zu dienen,

p unabhängig von m für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

Die erfindungsgemässen segmentierten Copolymere der Formel I lassen sich aus den folgenden Bestandteilen aufbauen:

ein Makromer der Formel A:

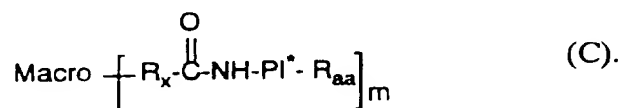


worin Macro, R_x und m wie vorstehend definiert sind aber R_x von einer Bindung verschieden ist, zum zweiten um einen Photoinitiator der Formel B,



worin PI^* wie vorstehend definiert ist und R_{aa} für den Teil eines Photoinitiators steht, der bei einer Aufspaltung des Photoinitiators das weniger reaktive Radikal bildet, zum dritten um ein Vinylmonomer, das als Bestandteil "A" in das segmentierte Copolymer eingebaut wird, worin A wie vorstehend definiert ist.

Das erfindungsgemäss geeignete Makromer der Formel A weist eine Anzahl von m Gruppen $-R_xH$ auf, bei denen es sich um Hydroxygruppen (auch um solche, die Bestandteil einer Carboxylgruppe $-\text{COOH}$ sind), Aminogruppen oder Niederalkylaminogruppen (auch um solche, die Bestandteil einer Amidgruppe $-\text{CONR}_N$ sind) oder Mercaptogruppen handelt. Diese Gruppen sind mit der Isocyanatgruppe des Photoinitiators der Formel B coreaktiv. Ein Makromer der Formel A wird geeigneterweise mit m Moläquivalenten des Photoinitiators der Formel B umgesetzt zu einem Makromer der Formel (C)



Das so gebildete Makromer der Formel C, das m Photoinitiatoren der Formel B, über eine Brücke $-\text{O-CO-NH-}$, $-\text{CO-NH-}$, $-\text{NR}_N-\text{CO-NH-}$, $-\text{CO-NR}_N-\text{CO-NH-}$ oder $-\text{S-CO-NH-}$ gebunden enthält, wird in einem weiteren Schritt mit p Moläquivalenten eines Vinylmonomeren umgesetzt, das als Bestandteil "A" in das Copolymer der Formel I eingebaut wird. Der Kettenabbruch erfolgt beispielsweise durch das weniger reaktive Radikal des Photoinitiators R_{aa} der Formel B oder durch andere geeignete Kettenabbrecher, die unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionsgemisch vorliegen, wie z.B. H-Radikale oder OH-Radikale oder aus Lösungsmittel gebildete Radikale. Die Variable R_a ist bevorzugt der Bestandteil R_{aa} des Photoinitiators der Formel B.

Die Bedeutung "Bindung" für R_x ist nur für den Fall relevant, dass eine Gruppe OH im Makromer als Bestandteil einer COOH-Gruppe vorliegt. Eine COOH-Gruppe reagiert mit einer Isocyanat-Gruppe unter Abspaltung von CO_2 und unter Ausbildung einer Bindung "-CO-NH-". Nur in diesem Fall bedeutet R_x eine Bindung im Reaktionsprodukt, nicht jedoch in einem Ausgangsprodukt enthaltend die Gruppe " R_x -H".

Der Index p steht vorzugsweise für eine Zahl von 5 bis 200, insbesondere für eine Zahl von 10 bis 100.

Der Index m steht vorzugsweise für eine Zahl von 2 bis 15. Ganz besonders bevorzugt steht der Index m für eine Zahl von 2 bis 5.

Die Gruppen, von denen, je nach Bedeutung des Index m, 1 bis 100 an das Makromer der Formel A gebunden sind, sind entweder endständig oder pendent oder endständig und pendent.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das Makromer der Formel A zwei endständige Gruppen R_xH . Ein hieraus gebildetes erfindungsgemässes segmentiertes Copolymer der Formel I bzw. ein Blockcopolymer der Formel I ist ebenfalls besonders bevorzugt und wird in dieser Erfindung als Triblockcopolymer bezeichnet: Der zentrale Block wird durch das Makromer gebildet, an das zwei Photoinitiatoren gebunden sind, die beiden terminalen Blöcke werden im wesentlichen durch den bivalenten Rest A gebildet.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist das Makromer der Formel A nur pendente Gruppen R_xH auf. Ein hieraus gebildetes erfindungsgemässes segmentiertes Copolymer der Formel I bzw. ein Pfropfcopolymer der Formel I ist ebenfalls bevorzugt und wird in dieser Erfindung als Kammpolymer bezeichnet: Der Rücken oder Steg des Kammes wird durch das Makromer gebildet, an das mehrere Photoinitiatoren pendent gebunden sind, die Zinken oder Zähne des Kammes werden im wesentlichen durch die bivalenten Reste A gebildet, die über den Rest des Photoinitiators gebunden sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist ein cyclisches Makromer der Formel A pendente Gruppen R_xH auf. Ein hieraus gebildetes erfindungsgemässes segmentiertes Copolymer der Formel I bzw. ein Pfropfcopolymer der Formel I ist ebenfalls bevorzugt und wird in dieser Erfindung als Sternpolymer bezeichnet: Der Mittelpunkt des Sterns

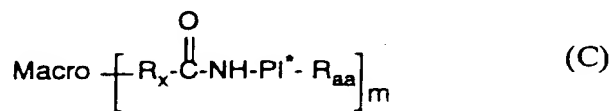
wird durch das Makromer gebildet, an das mehrere Photoinitiatoren pendent gebunden sind, die Strahlen des Sternes werden im wesentlichen durch die bivalenten Reste A gebildet, die über den Rest des Photoinitiators gebunden sind.

Es ist bedeutsam, dass alle erfindungsgemässen Copolymere der Formel I und die hieraus erhältlichen vernetzten Polymere sich in ihren Eigenschaften in überraschender Weise von herkömmlichen Copolymeren und Polymeren unterscheiden. Dies gilt zum einen deshalb, weil sich die Kettenlänge der Vinylmonomere (siehe $-(A)_p$ - in Formel I) erfindungsgemäss weitgehend kontrollieren lässt. Ferner sind die Copolymere der Formel I überraschenderweise frei oder zumindestens im wesentlichen frei von den Homopolymeren des jeweils verwendeten Vinylmonomeren, wie sie mit anderen in der Literatur beschriebenen radikalischen Makroinitiatoren häufig gebildet werden. Diese vorteilhaften Eigenschaften werden im Zuge der Herstellung der erfindungsgemässen Polymere auf diese übertragen.

So lassen sich die erfindungsgemässen segmentierten Copolymere gezielt zu Folgeprodukten umsetzen bzw. weiterverarbeiten. Insbesondere hervorzuheben ist der Umstand, dass die unvernetzten Copolymere der Formel I sich auf einfache Weise in vernetzte Polymere einbauen lassen, z.B. dadurch dass die Umsetzung einer Verbindung der Formel C mit dem jeweiligen Vinylmonomeren in Gegenwart eines Vernetzers durchgeführt wird. Zusätzlich zu einer derartigen Vernetzung, oder alternativ dazu, können erfindungsgemässe Copolymere der Formel I modifiziert werden, wenn sie im Teil $-(A)_p$ - gemäss Formel I reaktive Gruppen aufweisen.

Bei den erfindungsgemässen vernetzten Polymeren handelt es sich daher um die Polymerisationsprodukte eines polymerisationsfähigen Gemisches, das die folgenden Bestandteile enthält:

a) ein Makromer der Formel C



worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen $\text{R}_x\text{-H}$ entfernt ist,

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ oder $-\text{S}-$ steht, worin R_N für

Wasserstoff oder Niederalkyl steht,
PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,
R₂₂ für den Teil eines Photoinitiators steht, der bei einer Aufspaltung des Photoinitiators
das weniger reaktive Radikal bildet, und
m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht,

b) ein copolymerisierbares Vinylmonomer und

c) einen Vernetzer.

Weiter handelt es sich bei den erfindungsgemässen Polymeren um die Polymerisationsprodukte, die dadurch erhalten werden, dass man die vorstehend genannten Komponenten a), b) und c) auf an sich bekannte Weise, und insbesondere wie im einzelnen nachstehend beschrieben, miteinander umsetzt.

Ein Makromer der Formel C wird vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gewichtsprozent eingesetzt, insbesondere von 20 bis 80 Gewichtsprozent, ein copolymerisierbares Vinylmonomer wird ebenfalls vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gewichtsprozent, insbesondere von 20 bis 80 Gewichtsprozent, eingesetzt, wobei sich diese Gewichtsprozentangaben auf die Mengen der Komponenten relativ zueinander beziehen. Ein Vernetzer wird vorzugsweise in einer Menge von bis zu 25 Gewichtsprozent, insbesondere in einer Menge von bis zu 12,5 Gewichtsprozent eingesetzt, bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b). Diese bevorzugte Gewichtsprozentangabe gilt auch für Vernetzeranteile, die durch nachträgliche Modifizierung eines copolymerisierten Vinylmonomeren erhalten werden.

Bei einem Vernetzer, wie vorstehend als Komponente c) erwähnt, kann es sich um einen typischen copolymerisierbaren oligovinylischen Vernetzer handeln, wie im Stand der Technik bekannt, der dem polymerisationsfähigen Gemisch zugesetzt wird, bevor die Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemässen Polymeren ausgelöst wird.

Alternativ dazu kann es sich bei dem Vernetzer um eine oligofunktionelle Verbindung handeln, die mit im Teil -(A)_p- enthaltenen reaktiven Gruppen coreaktiv ist. Unter einer reaktiven Gruppe im -(A)_p- Teil wird beispielsweise die OH-Gruppe verstanden, eine hiermit coreaktive Gruppe einer oligofunktionellen Verbindung ist beispielsweise die Isocyanatgruppe, die Carboxylgruppe, auch als Anhydrid, die Epoxygruppe. Geeignete

oligofunktionelle Verbindungen sind daher z.B. Diisocyanate, Triisocyanate, Dianhydride, Dicarbonsäuren oder Diepoxide. Eine andere reaktive Gruppe im $-(A)_p$ - Teil ist beispielsweise die COOH-Gruppe, hiermit coreaktive Gruppen sind z.B. die Aminogruppe oder die Hydroxygruppe. Geeignete oligofunktionelle Verbindungen sind daher in diesem Fall z.B. Diamine, Diole oder Aminoalkohole. Weitere Beispiele sind dem Fachmann bekannt.

Eine weitere Möglichkeit zur Vernetzung besteht darin, reaktive Gruppen im $-(A)_p$ - Teil dahingehend zu modifizieren, dass sie in vernetzbare Gruppen übergeführt werden. Beispiele für derartige Modifizierungen werden nachstehend gegeben.

Bei derartigen reaktiven Gruppen kann es sich beispielsweise um Hydroxygruppen handeln, die von einem Vinylmonomer wie einem Hydroxyniederalkyl(meth)acrylat, beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat, oder von Polyvinylalkohol, stammen, die nachträglich mit einem Vinylisocyanat, wie beispielsweise 2-Isocyanatoethylmethacrylat, umgesetzt werden. Die C-C-Doppelbindungen eines Vinylisocyanates, die auf die so beschriebene Weise eingebaut wurden, gestatten eine Vernetzung zu einem erfindungsgemässen Polymeren und / oder die Copolymerisation mit weiteren Vinylmonomeren oder Divinylmonomeren.

Bei derartigen reaktiven Gruppen kann es sich beispielsweise um Isocyanatgruppen, Carboxylgruppen oder Epoxygruppen handeln, die von einem Vinylisocyanat, einer Vinylcarbonsäure oder einer Vinylepoxyverbindung stammen, wie beispielsweise von 2-Isocyanatoethylmethacrylat, (Meth)acrylsäure oder Glycidyl(meth)acrylat, die nachträglich mit einem Hydroxyniederalkyl(meth)acrylat, beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat umgesetzt werden. Die C-C-Doppelbindungen eines Hydroxyniederalkyl(meth)acrylats, die auf die so beschriebene Weise eingebaut wurden, gestatten eine Vernetzung zu einem erfindungsgemässen Polymeren und / oder die Copolymerisation mit weiteren Vinylmonomeren oder Divinylmonomeren.

Vor- und nachstehend steht eine Formulierung "(meth)acrylat" abkürzend für "methacrylat oder acrylat".

Alle die vorstehend genannten Eigenschaften machen die erfindungsgemässen Polymere geeignet für eine Fülle von Einsatzzwecken als Formkörper verschiedener Art, wie als

biomedizinische Materialien, z.B. Implantate, ophthalmische Linsen, insbesondere künstliche Hornhaut, intraokulare Linsen oder, ganz besonders bevorzugt, Kontaktlinsen, oder als medizinische Instrumente, Geräte, Membranen, Drug-Delivery Systeme, oder als Beschichtungen auf anorganischen oder organischen Materialien. Darüberhinaus sind auch die unvernetzten segmentierten Copolymere der Formel I nicht nur als Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemässen Polymere, sondern auch hervorragend als Coating-Materialien geeignet. Mit hydrophilen Komponenten "A" entstehen amphiphile Block-, Kamm- oder Sternpolymere, die oberflächenaktive Eigenschaften besitzen und z.B. als Emulgatoren geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Copolymere der Formel I in unvernetzter Form, besonders bevorzugt als Triblockcopolymer, als Kammpolymer oder als Sternpolymer. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner vernetzte Polymere wie vorstehend definiert enthaltend die genannten Komponenten als wesentliche oder einzige Komponenten. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Pfropfcopolymere auf der Grundlage von Copolymeren der Formel I, die dadurch modifiziert sind, dass auf im $(-A_p-)$ -Teil enthaltene oder dort über reaktive Gruppen eingeführte Vinylgruppen ein Vinylmonomer oder mehrere Vinylmonomere aufgepfropft sind. Die Erfindung betrifft ferner Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen aus den genannten Copolymeren, Polymeren oder Pfropfcopolymeren. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung der genannten Copolymere, Polymere oder Pfropfcopolymere unter Verwendung der beschriebenen Ausgangsstoffe und der nachstehenden Verfahrensbedingungen. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kontaktlinsen, aus den genannten Copolymeren, Polymeren oder Pfropfcopolymeren, sowie die Verwendung der genannten Copolymere, Polymere oder Pfropfcopolymere zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Kontaktlinsen.

Bei den Makromeren der Formel A handelt es sich bevorzugt um Oligomere oder Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 10000 Dalton, und sie enthalten bevorzugt mindestens 3, bevorzugter 3 bis 50 und besonders bevorzugt 5 bis 20 Struktureinheiten. Der Übergang zwischen Oligomeren und Polymeren ist bekannterweise fließend und nicht genau abzugrenzen. Die Polymeren können 50 bis 10 000, bevorzugter 50 bis 5 000 Struktureinheiten enthalten und ein mittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 2 000 000, bevorzugt 10 000 bis 500 000 aufweisen. Die Oligomeren und Polymeren können auch bis zu 95 Mol-%, bevorzugter 5 bis 90 Mol-% comonomere Struktureinheiten ohne H-aktive Gruppen (dieser Terminus ist hier gleichbedeutend mit

" R_xH - Gruppen", die wie vorstehend definiert sind, mit der Massgabe, dass R_x in diesem Fall von einer Bindung verschieden ist) enthalten, bezogen auf das Polymer.

Bei den Oligomeren und Polymeren mit H-aktiven Gruppen kann es sich um natürliche oder synthetische Oligomere oder Polymere handeln.

Natürliche Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Oligo- und Polysaccharide oder deren Derivate, Peptide, Proteine, Glycoproteine, Enzyme und Wachstumsfaktoren. Einige Beispiele sind Cyclodextrine, Stärke, Hyaluronsäure, deacetylierte Hyaluronsäure, Chitosan, Trehalose, Cellobiose, Maltotriose, Maltohexaose, Chitohexaose, Agarose, Chitin 50, Amylose, Glucane, Heparin, Xylan, Pectin, Galactan, poly-Galactosamin, Glycosaminoglycane, Dextran, aminiertes Dextran, Cellulose, Hydroxyalkylcellulosen, Carboxylalkylcellulosen, Heparin, Fucoidan, Chondroitinsulfat, sulfatierte Polysaccharide, Mucopolysaccharide, Gelatine, Casein, Seidenfibroin, Zein, Collagen, Albumin, Globulin, Bilirubin, Ovalbumin, Keratin, Fibronectin und Vitronectin, Pepsin, Trypsin und Lysozym.

Bei den synthetischen Oligomeren und Polymeren kann es sich um die Gruppen $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ oder $-NHR_N$ enthaltende Substanzen handeln, wobei R_N Niederalkyl, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet. Es kann sich zum Beispiel um verseifte Polymerisate von Vinylestern oder -ethern (Polyvinylalkohol), hydroxylierte Polydiolefine wie z.B. Polybutadien, Polyisopren oder Chloropren; Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide oder Polymethacrylamide mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylresten in der Estergruppe oder Amidgruppe; Polysiloxane mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylgruppen; Polyether aus Epoxiden oder Glycidylverbindungen und Diolen; Polyvinylphenole oder Copolymere von Vinylphenol und olefinischen Comonomeren; sowie Copolymerisate von mindestens einem Monomer aus der Gruppe Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon, Acrylsäure, Methacrylsäure, oder Hydroxyalkyl oder Aminoalkyl enthaltenden Acrylaten, Methacrylaten, oder Acrylamid oder Methacrylamid, oder hydroxylierten Diolefinen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren wie z.B. Acrylnitril, Olefinen, Diolefinen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylethern und Vinylestern; oder um Polyoxaalkylene mit endständigen OH - oder Aminoalkyloxygruppen handeln.

Bevorzugte Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Cyclodextrine mit insgesamt 6 bis 8 einen Ring bildenden Glucosestruktureinheiten oder Hydroxyalkyl- oder Aminoalkyl-

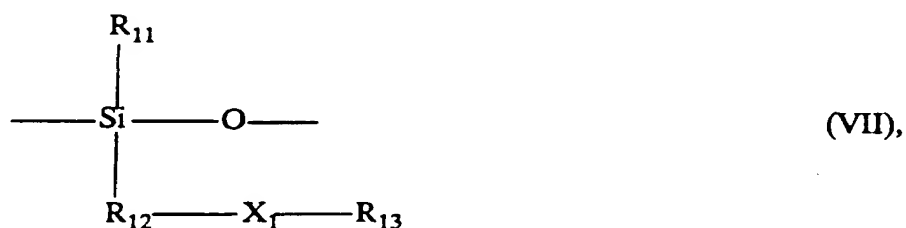
derivaten oder Glucose- oder Maltose-substituierten Derivaten, wovon mindestens eine Struktureinheit der Formel (V) entspricht,



worin R_7 , R_8 und R_9 unabhängig voneinander H, C_1 - C_4 -Alkyl, besonders Methyl, C_2 - C_6 -Acyl, besonders Acetyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl, besonders Hydroxymethyl oder 2-Hydroxyeth-1-yl, C_2 - C_{10} -Aminoalkyl und besonders C_2 - C_4 -Aminoalkyl, zum Beispiel 2-Aminoeth-1-yl oder 3-Aminoprop-1-yl oder 4-Aminobut-1-yl bedeuten, X_1 für -O- oder - NR_{1B} - steht, wobei pro Cyclodextrineinheit insgesamt 1 bis 10 und bevorzugt 1 bis 6 X_1 - NR_{1B} - bedeuten können und die restlichen X_1 für -O- stehen, wobei R_{1B} Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet.

Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Oligo- oder Polysiloxane mit OH- oder NH_2 -Gruppen in Alkyl-, Alkoxyalkyl- oder Aminoalkylendgruppen oder -seitenketten. Es kann sich um statistische oder Blockoligomere oder Blockpolymere handeln. Bevorzugtere Oligomere und Polymere sind solche, die

a) 5 bis 100 Mol-% Strukturelemente der Formel (VII)



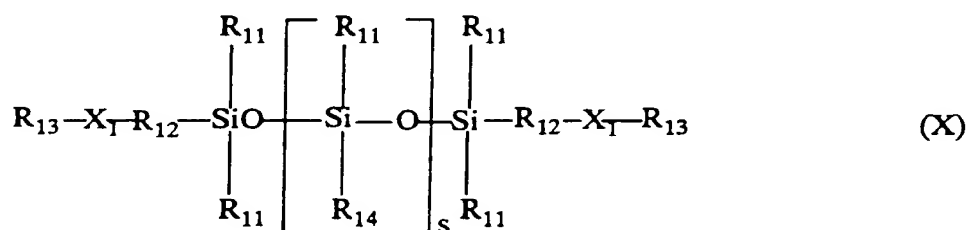
und

b) 95 bis 0 Mol-% Strukturelemente der Formel (VIII)



enthalten, bezogen auf das Oligomer oder Polymer, worin R_{11} gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit F substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, Niederalkenyl, Cyanniederalkyl oder Aryl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Vinyl, Allyl, Cyanpropyl oder Trifluormethyl darstellt, R_{12} C_2 - C_6 -Alkylen, bevorzugt 1,3-Propylen, $-(CH_2)_z-(O-CH_2-CHCH_3-)_z-$, $-(CH_2)_z-(O-CH_2-CH_2-)_z-$ oder $-(CH_2)_z-NH-(CH_2)_z-NH-$, bevorzugt $-(CH_2)_3-(O-CH_2-CHCH_3-)_2-$ oder $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-$ bedeutet, wobei z eine ganze Zahl von 2 bis 4 darstellt, R_{14} die Bedeutung von R_{11} hat oder $-R_{12}-X_1-H$ oder $-R_{12}-X_1-R_{15}-H$ darstellt, X_1 für $-O-$ oder $-NH-$ steht, R_{13} für einen Rest R_xH steht, und R_{15} eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$ darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

Bevorzugte oligomere oder polymere Siloxane sind auch solche der Formel (X)



worin R_{11} gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit F substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, Vinyl, Allyl oder Phenyl, bevorzugt Methyl darstellt, R_{12} C_2 - C_6 -Alkylen, bevorzugt 1,3-Propylen bedeutet, R_{14} die Bedeutung von R_{11} hat oder $-R_{12}-X_1-H$ oder $-R_{12}-X_1-R_{15}-H$ darstellt, X_1 für $-O-$ oder $-NH-$ steht, s für eine ganze Zahl von 1 - 1000 und bevorzugt von 1 - 150 steht, und R_{13} für einen Rest R_xH steht, und R_{15} eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$ darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht. X_1 steht hier bevorzugt für $-NH-$.

Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind solche auf der Basis von Oligo- und Polyvinylalkohol. Es kann sich um Homopolymere mit $-CH_2CH(OH)-$ Struktureinheiten oder um Copolymere mit anderen mono- oder bivalenten Struktureinheiten von Olefinen handeln.

Bevorzugt sind solche Oligomere und Polymere, welche

a) 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XI)



und

b) 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XII)



enthalten, worin R_{16} einen Rest R_xH darstellt, R_{17} für H, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $-\text{COOR}_{20}$ oder $-\text{COO}^\ominus$ steht, R_{18} H, F, Cl, CN oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ bedeutet, und R_{19} H, OH, $\text{R}_{10}\text{-H}$, F, Cl, CN, $\text{R}_{20}\text{-O-}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $-\text{COO}^\ominus$, $-\text{COOR}_{20}$, $-\text{OCO-R}_{20}$, Methylphenyl oder Phenyl darstellt, wobei R_{10} eine direkte Bindung, $-(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen-O})$ - oder $-(\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-Alkylen-NH})$ - darstellt und R_{20} für $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-Cycloalkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})\text{-C}_5\text{-C}_7\text{-cycloalkyl}$, Phenyl, $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})\text{phenyl}$, Benzyl oder $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})\text{benzyl}$ steht.

R_{17} steht bevorzugt für H. Bedeutet R_{17} Alkyl, so handelt es sich bevorzugt um Methyl oder Ethyl. Bedeutet $\text{R}_{17}\text{-COOR}_{20}$, so stellt R_{20} bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-}$, besonders $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ dar.

Bedeutet R_{18} Alkyl, so handelt es sich bevorzugt um $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl. R_{18} steht bevorzugt für H, Cl oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$.

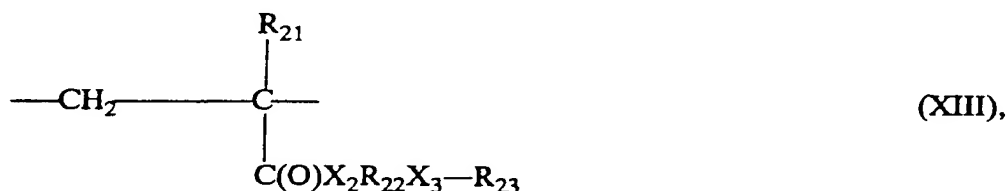
Bedeutet R_{19} die Gruppe $\text{R}_{20}\text{-O-}$, so stellt R_{20} bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-}$, besonders $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ dar. Bedeutet R_{19} Alkyl, so enthält es bevorzugt 1 bis 6, besonders 1 bis 4 C-Atome. Bedeutet R_{19} die Gruppe $-\text{COOR}_{20}$, so stellt R_{20} bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-}$, besonders $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, Cyclopentyl oder Cyclohexyl dar. Bedeutet R_{19} die Gruppe $-\text{OCO-R}_{20}$, so stellt R_{20} bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-}$, besonders $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, Phenyl oder Benzyl dar.

In einer bevorzugten Ausführungsform stehen R_{17} für H, R_{18} für H, F, Cl, Methyl oder Ethyl, und R_{19} für H, OH, F, Cl, CN, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Hydroxyalkoxy}$,

-COO-C₁-C₆-Alkyl, -OOC-C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl.

Besonders bevorzugt sind solche Oligomeren und Polymeren, worin R₁₇ H bedeutet, R₁₈ H oder Methyl darstellt, und R₁₉ H, OH, CN, Methyl, OCH₃, O(CH₂)_tOH oder -COOCH₃ bedeutet, und t für ganze Zahlen von 2 bis 6 steht.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Oligomeren und Polymeren sind teilweise oder vollständig hydroxyalkylierte Oligo- oder Polyacrylate oder -methacrylate beziehungsweise -acrylamide oder -methacrylamide. Sie können zum Beispiel 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XIII)

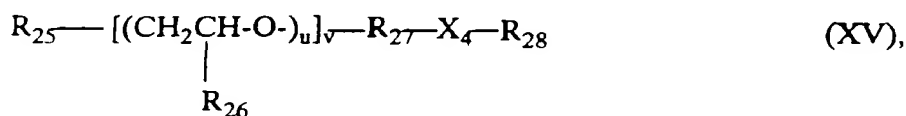


und 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XIV)



enthalten, worin R₂₁ H oder Methyl bedeutet, X₂ und X₃ unabhängig voneinander -O- oder -NH- darstellen, R₂₂ für -(CH₂)_c- steht und c eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet, R₂₃ einen Rest der Formel R_xH darstellt, R₁₇ und R₁₈ die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, und R₂₄ die gleiche Bedeutung wie R₁₉ hat oder -C(O)X₂R₂₂X₃H bedeutet. Für R₁₇, R₁₈ und R₁₉ gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. Für X₂ und X₃ gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind solche aus Polyalkylenoxiden. Es kann sich zum Beispiel um solche der Formel (XV) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Struktureinheiten -[CH₂CH(R₂₆)-O]- handeln,



worin R_{25} die Gruppe $\text{R}_{28}-\text{X}_4$ darstellt oder der Rest eines Alkohols oder Polyols mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Wertigkeit dieses Restes von 1 bis v beträgt, R_{26} H, C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl und insbesondere bevorzugt Methyl bedeutet, R_{27} zusammen mit X_4 eine direkte Bindung oder R_{27} C_2 - C_6 -Alkylen, vorzugsweise C_3 - C_6 -Alkylen und insbesondere bevorzugt 1,3-Propylen darstellt, X_4 für -O- oder -NH- steht, R_{28} einen Rest der Formel R_xH bedeutet, u für einen Zahlenwert von 3 bis 10 000, bevorzugt 5 bis 5 000, besonders bevorzugt 5 bis 1000 und insbesondere bevorzugt 5 bis 100 steht, und v eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 bedeutet.

R_{25} kann der ein- bis vierwertige Rest eines Alkohols oder Polyols sein. Wenn es sich bei R_{25} um den Rest eines Alkohols handelt, so bedeutet R_{25} vorzugsweise lineares oder verzweigtes C_3 - C_{20} -Alkyl oder -Alkenyl, C_3 - C_8 - und besonders C_5 - C_6 -Cycloalkyl, $-\text{CH}_2$ -(C_5 - C_6 -Cycloalkyl), C_6 - C_{10} -Aryl und besonders Phenyl und Naphthyl, C_7 - C_{16} -Aralkyl und besonders Benzyl und 1-Phenyleth-2-yl. Die cyclischen beziehungsweise aromatischen Reste können mit C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiert sein.

Wenn es sich bei R_{25} um den Rest eines Diols handelt, so bedeutet R_{25} vorzugsweise verzweigtes und besonders lineares C_3 - C_{20} -Alkylen oder Alkenylen und bevorzugter C_3 - C_{12} -Alkylen, C_3 - C_8 - und besonders C_5 - C_6 -Cycloalkylen, $-\text{CH}_2$ -(C_5 - C_6 -Cycloalkyl)-, $-\text{CH}_2$ -(C_5 - C_6 -Cycloalkyl)- CH_2 -, C_7 - C_{16} -Aralkylen und besonders Benzylen, $-\text{CH}_2$ -(C_6 - C_{10} -Aryl)- CH_2 - und besonders Xylylen. Die cyclischen beziehungsweise aromatischen Reste können mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiert sein.

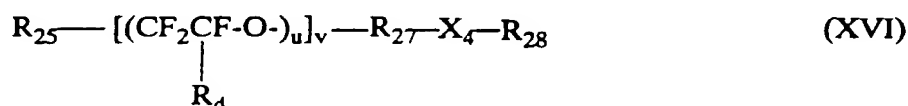
Wenn es sich bei R_{25} um einen dreiwertigen Rest handelt, so leitet sich dieser von aliphatischen oder aromatischen Triolen ab. R_{25} ist bevorzugt ein dreiwertiger aliphatischer Rest mit 3 bis 12 C-Atomen, der sich besonders von Triolen mit vorzugsweise primären Hydroxylgruppen ableitet. Besonders bevorzugt stellt R_{25} $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2-$, $\text{HC}(\text{CH}_2-)_3$ oder $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-)_3$ dar.

Wenn es sich bei R_{25} um einen vierwertigen Rest handelt, so leitet sich dieser bevorzugt von aliphatischen Tetrolen ab. R_{25} ist in diesem Fall bevorzugt $\text{C}(\text{CH}_2-)_4$.

Bevorzugt steht R_{25} für einen Rest, der abgeleitet ist von Jeffamine (Texaco), einem Pluriol, einem Poloxamer (BASF) oder Poly(tetramethylenoxid).

Besonders bevorzugt sind Homo- und Blockoligomere und -polymere mit Struktureinheiten der Formeln $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{-O]}-$ oder $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-O]}-$.

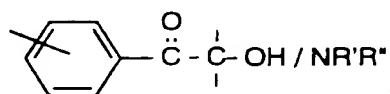
Geeignet sind auch fluorierte Polyether, die der Formel (XVI)



entsprechen, worin R_{27} , R_{28} , X_4 , u und v die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, R_{25} die zuvor angegebene Bedeutung hat oder der einwertige Rest eines teil- oder perfluorierten Alkohols mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen, oder der zweiwertige Rest eines teil- oder perfluorierten Diols mit 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 und besonders bevorzugt 2 oder 3 C-Atomen ist, und R_d F oder Perfluoralkyl mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen bedeutet. R_d steht besonders bevorzugt für $-\text{CF}_3$.

Weitere geeignete Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Polyamine wie Polyvinylamin oder Polyethylenimine. Ebenfalls geeignet ist Poly- ϵ -lysin.

Als Photoinitiator der Formel B ist grundsätzlich jeder Photoinitiator geeignet, der eine Isocyanatgruppe enthält. Derartige Photoinitiatoren sind beispielsweise in der EP-A-632329 bereits beschrieben. Geeignete Photoinitiatoren weisen üblicherweise das Strukturelement

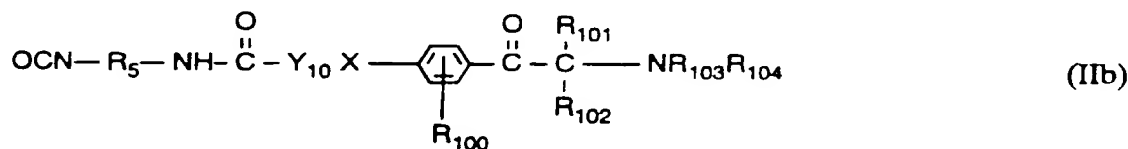
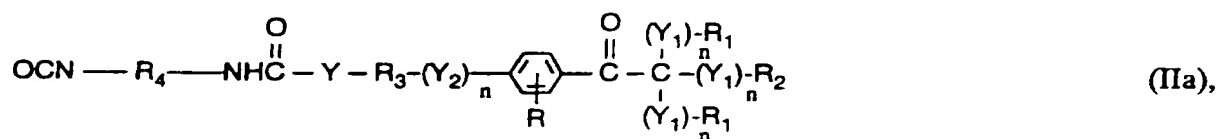


auf (wobei die Formulierung "OH / NR'R''" bedeutet, dass das fragliche Kohlenstoffatom entweder eine OH-Gruppe oder eine NR'R''-Gruppe trägt, worin R' und R'' unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten; oder R' und R'' zusammen $-(\text{CH}_2)_z\text{-Y}_{11}\text{-(CH}_2)_z-$ bedeuten, wobei Y_{11} eine direkte Bindung, -O-, -S-, oder $-\text{NR}_{1\text{B}}-$ ist

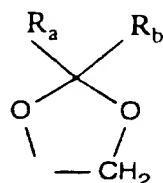
und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet), das bei geeigneter Anregung zwei Radikale bildet, indem die Bindung zwischen dem Benzoyl - Kohlenstoff und dem sp^3 - Kohlenstoff gespalten wird. Ueblicherweise ist das Benzoylradikal das reaktivere, das in aller Regel eine Polymerisation startet. Die Variable PI^* aus Formel B entspricht daher vorzugsweise einem derartigen Benzoylradikal. Dieses Benzoylradikal ist, wie im Stand der Technik bekannt, substituiert und enthält erfindungsgemäss zusätzlich eine Isocyanatgruppe. Aus dem vorstehenden ergibt sich, dass das sp^3 - Kohlenstoffradikal das weniger reaktive ist, das in der Regel nicht dazu beiträgt, eine Polymerisation zu starten. Stattdessen reagiert es bevorzugt als Kettenabbrecher. Die Variable R_{2a} aus Formel B entspricht daher vorzugsweise einem derartigen sp^3 - Kohlenstoffradikal.

Besonders bevorzugte erfindungsgemässe Photoinitiatoren werden nachstehend beschrieben.

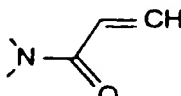
Die erfindungsgemäss verwendeten funktionellen Photoinitiatoren der Formel B sind vorzugsweise Verbindungen der Formel IIa oder IIb



worin Y O, NH oder NR_{1A} bedeutet; Y_1 O darstellt; Y_2 für -O-, -O-(O)C-, -C(O)-O- oder -O-C(O)-O- steht; die n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen; R H, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder C_1 - C_{12} -AlkylNH- darstellt; die R_1 und R_2 unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Hydroxyalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl darstellen, oder zwei Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - zusammen $-(CH_2)_x$ - bedeuten, oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - und $R_2-(Y_1)_n$ - zusammen einen Rest der Formel



bilden; R_3 eine direkte Bindung oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkylen darstellt, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist und/oder gegebenenfalls mit ein oder mehreren Gruppen -O-, -O-C(O)- oder -O-C(O)-O- unterbrochen ist; R_4 verzweigtes C_3 - C_{18} -Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{10} -Arylen, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_7 - C_{18} -Aralkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkylen- C_yH_{2y} - oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes $-C_yH_{2y}-(C_3-C_8-Cycloalkylen)-C_yH_{2y}-$ bedeutet; R_5 unabhängig die gleiche Bedeutung wie R_4 hat oder lineares C_3 - C_{18} -Alkylen darstellt; R_{1A} für Niederalkyl steht; x ganze Zahlen von 3 bis 5 bedeutet; y ganze Zahlen von 1 bis 6 bedeutet; R_a und R_b unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl darstellen; mit den Massgaben, dass n in den Gruppen $-(Y_1)_n$ - R_1 für 0 steht, wenn R_2 H bedeutet; dass höchstens zwei Y_1 der $-(Y_1)_n$ -Gruppen O bedeuten sowie n in den anderen $-(Y_1)_n$ -Gruppen für 0 steht; und dass n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ - für 0 steht, wenn R_3 eine direkte Bindung bedeutet; und worin ferner

X bivalentes -O-, -NH-, -S-, Niederalkylen oder  bedeutet; Y_{10} -O-(CH₂)_y-

oder eine direkte Bindung darstellt, wobei y ganze Zahlen von 1 - 6 bedeutet und dessen endständige CH₂-Gruppe mit dem benachbarten X in Formel (IIb) verknüpft ist; R_{100} H, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -AlkylNH- oder -NR_{1A}R_{1B} darstellt, wobei R_{1A} für Niederalkyl und R_{1B} für H oder Niederalkyl steht; R_{101} für lineares oder verzweigtes Niederalkyl, Niederalkenyl oder Arylniederalkyl steht; R_{102} unabhängig von R_{101} die gleiche Bedeutung wie R_{101} hat oder Aryl bedeutet, oder R_{101} und R_{102} zusammen -(CH₂)_m- bedeuten, wobei m ganze Zahlen von 2 - 6 bedeutet; R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten; oder R_{103} und R_{104} zusammen -(CH₂)_z-Y₁₁-(CH₂)_z- bedeuten, wobei Y₁₁ eine direkte Bindung, -O-, -S-, oder -NR_{1B}- ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht Y für O.

R_{1A} als Alkyl kann zum Beispiel Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl oder Hexyl sein. Bevorzugt stellt R_{1A} Methyl dar.

Die Gruppe R enthält als Alkyl, Alkoxy oder AlkylNH- bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, und MethylNH-. Insbesondere bevorzugt steht R für H.

R_1 ist als Alkyl bevorzugt linear und enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R_1 um Methyl oder Ethyl. R_1 kann als Aryl zum Beispiel Naphthyl und besonders Phenyl bedeuten. Wenn beide Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - zusammen für $-(CH_2)_x$ - stehen, ist x bevorzugt 4 und besonders bevorzugt 5. R_1 ist als Hydroxyalkyl bevorzugt linear und enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Hydroxymethyl und 2-Hydroxyethyl-yl.

Für R_2 gelten die gleichen Bevorzugungen wie für R_1 . Besonders bevorzugt steht R_2 für H, Methyl oder Ethyl.

R_a und R_b bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander H oder C_1 - C_4 -Alkyl, zum Beispiel Methyl oder Ethyl.

In einer bevorzugten Untergruppe bedeutet R_1 bevorzugt Ethyl und besonders bevorzugt Methyl oder die beiden Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - zusammen Pentamethylen, steht n in der Gruppe $-(Y_1)_n-R_2$ bevorzugt für 0, stellt R_2 bevorzugt Methyl, Hydroxymethyl oder H dar und steht R für H.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform stehen in der Gruppe $-(Y_1)_n-R_2$ Y_1 für O, n für 1 und R_2 für H. Insbesondere steht in diesem Fall n in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - für 0.

R_3 enthält als Alkylen bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome und bevorzugt ist das Alkylen linear. Einige Beispiele sind Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen und Octylen. Bevorzugt sind Methylen, Ethylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen. Ganz besonders bevorzugt stellt R_3

Ethylen dar; oder eine direkte Bindung, wobei n in der Gruppe $-(Y_2)_n-$ für 0 steht.

Bei R_3 als mit Hydroxy substituiertem Alkylen kann es sich zum Beispiel insbesondere um 2-Hydroxy-1,3-propylen oder auch um 2-Hydroxy-1,3- oder-1,4-butylen handeln. Mit -O- unterbrochenes und gegebenenfalls mit -OH substituiertes Alkylen ist zum Beispiel -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, [-CH(CH₃)CH₂-O-CH(CH₃)CH₂-], -CH(CH₃)CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH(C₂H₅)CH₂-O-CH₂CH₂-, [-CH(C₂H₅)CH₂-O-CH(C₂H₅)CH₂-] oder -CH₂CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂CH₂- und -CH₂CH(OH)CH₂-O-CH₂CH₂-. Mit -O-C(O)- oder -C(O)-O- unterbrochenes Alkylen ist zum Beispiel -CH₂CH₂-C(O)-O-CH₂- oder -CH₂CH₂-O-C(O)-CH₂-. Mit -O-C(O)-O- unterbrochenes Alkylen ist zum Beispiel -CH₂CH₂-O-C(O)-O-CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂-O-C(O)-O-CH₂-.

Bei den Substituenten C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Alkoxy handelt es sich vorzugsweise um Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.

R_4 enthält als verzweigtes Alkylen bevorzugt 3 bis 14 und besonders bevorzugt 4 bis 10 C-Atome. Beispiele für Alkylen sind 1,2-Propylen, 2-Methyl- oder 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,2-, 1,3- und 2,3-Butylen, 2-Methyl- oder 2,3-Dimethyl-1,4-butylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Pentylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl oder 3,4-Dimethyl- oder 2,3,4-Trimethyl oder 2,2,3-Trimethyl- 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,3,3-Tetramethyl- oder 2,2,3,4-Tetramethyl-1,5-pentylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Hexylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl oder 4-Methyl- oder 2,2-Dimethyl- oder 3,3-Dimethyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl- oder 2,2,3-Trimethyl- oder 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,5-Trimethyl- oder 2,3,4-Trimethyl- oder 2,2,4,5-Tetramethyl-1,6-hexylen. Weitere Beispiele sind in der EP-A-632329 offenbart.

Einige bevorzugte verzweigte Alkylenreste sind 2,2-Dimethyl-1,4-butylen, 2,2-Dimethyl-1,5-pentylen, 2,2,3- oder 2,2,4-trimethyl-1,5-pentylen, 2,2-Dimethyl-1,6-hexylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5-Trimethyl-1,6-hexylen, 2,2-Dimethyl-1,7-heptylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5- oder 2,2,6-Trimethyl-1,7-heptylen, 2,2-Dimethyl-1,8-octylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5- oder 2,2,6- oder 2,2,7-Trimethyl-1,8-octylen.

Wenn R_4 Arylen ist, handelt es sich bevorzugt um Naphthylen und besonders bevorzugt um Phenylen. Wenn das Arylen substituiert ist, befindet sich ein Substituent vorzugsweise

in Orthostellung zu einer Isocyanatgruppe. Beispiele für substituiertes Arylen sind 1-Methyl-2,4-phenylen, 1,5-Dimethyl-2,4-phenylen, 1-Methoxy-2,4-phenylen und 1-Methyl-2,7-naphthylen.

R_4 als Aralkylen ist bevorzugt Naphthylalkylen und besonders bevorzugt Phenylalkylen. Die Alkylengruppe im Aralkylen enthält bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 6 und insbesondere bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Ganz besonders bevorzugt stellt die Alkylengruppe im Aralkylen Methylen oder Ethylen dar. Einige Beispiele sind 1,3- oder 1,4-Benzilen, Naphth-2-yl-7-methylen, 6-Methyl-1,3- oder 1,4-benzilen, 6-Methoxy-1,3- oder 1,4-benzilen.

Wenn R_4 Cycloalkylen ist, handelt es sich bevorzugt um C_5 - oder C_6 -Cycloalkylen, das unsubstituiert oder mit Methyl substituiert ist. Einige Beispiele sind 1,3-Cyclobutylen, 1,3-Cyclopentilen, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen, 1,3- oder 1,4-Cycloheptylen, 1,3- oder 1,4- oder 1,5-Cyclooctylen, 4-Methyl-1,3-Cyclopentilen, 4-Methyl-1,3-Cyclohexylen, 4,4-Dimethyl-1,3-Cyclohexylen, 3-Methyl- oder 3,3-Dimethyl-1,4-Cyclohexylen, 3,5-Dimethyl-1,3-Cyclohexylen, 2,4-Dimethyl-1,4-Cyclohexylen.

Wenn R_4 Cycloalkylen- C_yH_{2y} - bedeutet, handelt es sich bevorzugt um Cyclopentilen- C_yH_{2y} - und besonders um Cyclohexylen- C_yH_{2y} -, das unsubstituiert oder mit vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, substituiert ist. In der Gruppe - C_yH_{2y} - steht y bevorzugt für ganze Zahlen von 1 bis 4. Bevorzugter stellt die Gruppe - C_yH_{2y} - Ethylen und besonders bevorzugt Methylen dar. Einige Beispiele sind Cyclopent-1-yl-3-methylen, 3-Methyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, 3,4-Dimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, 3,4,4-Trimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, Cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen.

Wenn R_4 - C_yH_{2y} -Cycloalkylen- C_yH_{2y} - bedeutet, handelt es sich bevorzugt um - C_yH_{2y} -Cyclopentilen- C_yH_{2y} - und besonders um - C_yH_{2y} -Cyclohexylen- C_yH_{2y} -, das unsubstituiert oder mit vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, substituiert ist. In der Gruppe - C_yH_{2y} - steht y bevorzugt für ganze Zahlen von 1 bis 4. Bevorzugter stellen die Gruppen - C_yH_{2y} - Ethylen und besonders bevorzugt Methylen dar. Einige Beispiele sind Cyclopentan-1,3-dimethylen, 3-Methyl-cyclopentan-1,3-dimethylen, 3,4-Dimethyl-cyclopentan-1,3-dimethylen, 3,4,4-Trimethyl-cyclopentan-1,3-dimethylen, Cyclohexan-

1,3- oder -1,4-dimethylen, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trimethyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen.

Wenn R_5 die gleiche Bedeutung wie R_4 hat, gelten auch die zuvor für R_4 angegebenen Bevorzugungen. R_5 enthält als lineares Alkylen bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 C-Atome. Einige Beispiele für lineares Alkylen sind 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,11-Undecylen, 1,12-Dodecylen, 1,14-Tetradecylen und 1,18-Octadecylen.

Eine bevorzugte Bedeutung von X ist -O-, -NH-, -S- oder Niederalkylen. Stärker bevorzugt steht X für -O- oder -S- und besonders bevorzugt für -O-.

In einer bevorzugten Bedeutung von Y_{10} steht der Index y für 1 - 5, stärker bevorzugt für 2 - 4 und ausserordentlich bevorzugt für 2 - 3, so dass Y_{10} zum Beispiel Ethylenoxy oder Propylenoxy bedeutet. In einer weiteren bevorzugten Bedeutung steht Y_{10} für eine direkte Bindung, wobei X dann bevorzugt mindestens ein Heteroatom darstellt oder enthält.

Die Gruppe R_{100} enthält als Alkyl, Alkoxy, AlkylNH- oder $-NR_{1A}R_{1B}$ bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, N,N-Dimethylamino und N-Methylamino. Insbesondere bevorzugt steht R für H. Eine bevorzugte Bedeutung von $-NR_{1A}R_{1B}$ ist N,N-Dimethylamino, N-Methylamino, N-Methyl-N-Ethylamino, N-Ethylamino, N,N-Diethylamino, N-Isopropylamino oder N,N-Diisopropylamino.

R_{101} bedeutet bevorzugt Allyl, Benzyl, lineares C_1 - C_4 -Alkyl wie zum Beispiel Methyl oder Ethyl.

R_{102} hat bevorzugt die gleiche Bedeutung wie R_{101} , ist stärker bevorzugt lineares Niederalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und besonders bevorzugt 1 bis 2 C-Atomen. R_{102} kann als Aryl zum Beispiel Naphthyl oder besonders Phenyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist. Wenn R_{101} und R_{102} zusammen für $-(CH_2)_m-$ stehen, ist m bevorzugt 4 oder 5 und besonders bevorzugt 5.

R_{103} steht bevorzugt für lineares Niederalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl oder Allyl,

und stärker bevorzugt für Methyl oder Ethyl.

R_{104} steht bevorzugt für lineares Niederalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, und stärker bevorzugt für Methyl oder Ethyl.

Wenn R_{103} und R_{104} zusammen $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$ bedeuten ist Y_{11} bevorzugt eine direkte Bindung, -O- oder $-N(CH_3)-$ und ganz besonders -O-; z ist bevorzugt 2 - 3 und besonders bevorzugt 2.

Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIa sind solche, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n-$ n für 0 steht, Y , Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n-$ je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n-$ für 0 oder 1 steht, R_1 C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeuten oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n-$ zusammen Tetramethylen oder Pentamethylen darstellen, R_2 C_1 - C_4 -Alkyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n-$ für 0 oder 1 steht, R_3 lineares oder verzweigtes C_2 - C_4 -Alkylen darstellt oder eine direkte Bindung bedeutet, wobei n in der Gruppe $-(Y_2)_n-$ für 0 steht, R_4 verzweigtes C_5 - C_{10} -Alkylen, Phenylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenylen, Benzylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzylen, Cyclohexylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ oder $-C_yH_{2y}$ -Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ oder $-C_yH_{2y}$ -Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ bedeutet, R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C_3 - C_{10} -Alkylen darstellt, und y für 1 oder 2 steht.

Eine besonders bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIa sind solche, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n-$ und $-(Y_2)_n-$ n für 0 steht, Y , Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n-$ je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n-$ für 0 oder 1 steht, R_1 Methyl oder Phenyl bedeutet oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n-$ zusammen Pentamethylen darstellen, R_2 Methyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n-$ für 1 steht und R_3 Ethylen darstellt oder n in der Gruppe $-(Y_2)_n-$ für 0 steht und R_3 eine direkte Bindung bedeutet, R_4 verzweigtes C_6 - C_{10} -Alkylen, Phenylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenylen, Benzylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzylen, Cyclohexylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexyl- CH_2- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl- CH_2- bedeutet, und R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C_5 - C_{10} -Alkylen darstellt.

Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIb sind solche, worin R_{101}

für lineares Niederalkyl, Niederalkenyl oder Arylniederalkyl steht; R_{102} unabhängig von R_{101} die gleiche Bedeutung wie R_{101} hat oder Aryl bedeutet; R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten; oder R_{103} und R_{104} zusammen $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$ bedeuten, wobei Y_{11} eine direkte Bindung, -O-, -S-, oder $-NR_{1B}-$ ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet; und R_5 lineares oder verzweigtes C_3 - C_{18} -Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{10} -Arylen, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_7 - C_{18} -Aralkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_{13} - C_{24} -Arylenalkylenarylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkylen- $C_yH_{2y}-$ oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes $-C_yH_{2y}-(C_3-C_8-Cycloalkylen)-C_yH_{2y}-$ bedeutet, wobei y eine ganze Zahl von 1 - 6 bedeutet.

Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIb sind solche, worin X bivalentes -O-, -NH-, -S- oder $-(CH_2)_y-$ bedeutet; Y_{10} -O- $(CH_2)_y-$ oder eine direkte Bindung darstellt, wobei y ganze Zahlen von 1 - 6 bedeutet und dessen endständige CH_2 -Gruppe mit dem benachbarten X in Formel (IIb) verknüpft ist; R_{100} H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy darstellt; R_{101} für lineares Niederalkyl, Niederalkenyl oder Arylniederalkyl steht; R_{102} unabhängig von R_{101} die gleiche Bedeutung wie R_{101} hat oder Aryl bedeutet, oder R_{101} und R_{102} zusammen $-(CH_2)_m-$ bedeuten, wobei m ganze Zahlen von 2 - 6 bedeutet; R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten; oder R_{103} und R_{104} zusammen $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$ bedeuten, wobei Y_{11} eine direkte Bindung, -O-, -S-, oder $-NR_{1B}-$ ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet; und R_5 verzweigtes C_6 - C_{10} -Alkylen, Phenylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenylen, Benzylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzylen, Cyclohexylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexylen- CH_2- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen- CH_2- bedeutet.

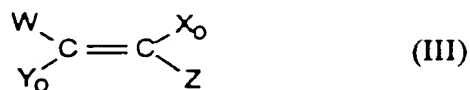
Eine besonders bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIb sind solche, worin R_{101} Methyl, Allyl, Toluylmethyl oder Benzyl bedeutet, R_{102} Methyl, Ethyl, Benzyl oder Phenyl bedeutet oder R_{101} und R_{102} zusammen Pentamethylen darstellen, R_{103} und

R₁₀₄ unabhängig voneinander für Niederalkyl mit bis zu 4 C-Atomen stehen oder R₁₀₃ und R₁₀₄ zusammen für -CH₂CH₂OCH₂CH₂- stehen, und R₅ verzweigtes C₆-C₁₀-Alkylen, Phenylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenylen, Benzylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzylen, Cyclohexylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexylen-CH₂- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen-CH₂- bedeutet.

Bei den Gruppen R₄ und R₅ handelt es sich insbesondere um solche, die die Reaktivität der OCN-Gruppe vermindern, was im wesentlichen durch eine sterische Hinderung oder elektronische Einflüsse an mindestens einem benachbarten C-Atom erreicht wird. Bevorzugt sind R₄ und R₅ daher unter anderem unsymmetrische Reste, z.B. in α- oder besonders β-Stellung zur OCN-Gruppe verzweigtes Alkylen, oder in mindestens einer α-Stellung wie definiert substituierte cyclische Kohlenwasserstoffreste.

Unter einem copolymerisierbaren Vinylmonomer wird im Rahmen dieser Erfindung insbesondere ein Monomer verstanden, das eine Vinylgruppe enthält und bereits im Zusammenhang mit Copolymerisaten, die für Kontaktlinsen Verwendung gefunden haben, erwähnt wurde. Unter einer Vinylgruppe wird in diesem Zusammenhang nicht ausschliesslich die Vinylgruppierung "-CH=CH₂" verstanden, sondern allgemein jede Gruppierung, die eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist. Speziell bevorzugte Bedeutungen des Wortbestandteils "Vinyl" bei Vinylmonomeren werden aus den nachstehenden Erläuterungen im Zusammenhang mit Verbindungen der Formel III deutlich. Copolymerisierbare Vinylmonomere im Sinne dieser Erfindung sind beispielsweise in den EP-A-374,752, EP-A-417,235 und in der EP-A-455,587 bereits offenbart worden.

Insbesondere sind die Monomere, von denen man ausgeht, um den Bestandteil A der Formel I für die erfindungsgemässen Blockcopolymere, Polymere oder Kontaktlinsen bereitzustellen, Verbindungen der Formel III,



die, symbolisiert durch den Buchstaben A, in das Blockcopolymere der Formel I in Gestalt der Teilformel IV eingebaut werden,

- 24 -



wobei die Substituenten W, X_o, Y_o und Z die folgenden Bedeutungen aufweisen: drei dieser Substituenten bedeuten Wasserstoff und der vierte Substituent ist ausgewählt unter Acyl, Halogen, einem heterocyclischen Rest oder Aryl, oder zwei dieser Substituenten bedeuten Wasserstoff, der dritte bedeutet Niederalkyl, und der vierte Substituent ist ausgewählt unter Acyl, Halogen, einem heterocyclischen Rest oder Aryl, oder zwei dieser Substituenten bedeuten Wasserstoff und die beiden anderen Substituenten bilden gemeinsam eine Kohlenwasserstoffbrücke, die ununterbrochen oder durch ein oder zwei Heteroatome unterbrochen ist, oder die beiden anderen Substituenten bedeuten unabhängig voneinander Acyl. Die Monomere der Formel III sind entweder hydrophile Vinylmonomere oder hydrophobe Vinylmonomere.

Aryl bedeutet insbesondere einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl oder Phenyl, das durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, Reste der Art Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen, Amino oder Hydroxy substituiert ist. Beispiele sind Phenyl oder Toly.

Halogen bedeutet insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, kann jedoch auch für Iod stehen.

Ein heterocyclischer Rest ist insbesondere ein 5- oder 6-gliedriger aromatischer oder gesättigter Ring mit ein oder zwei Heteroatomen, wie Sauerstoff- oder Stickstoffatomen, insbesondere mit ein oder zwei Stickstoffatomen. Hiervon sind auch Lactame erfasst.

Eine Kohlenwasserstoffbrücke, die ununterbrochen oder durch ein oder zwei Heteroatome unterbrochen ist, bedeutet insbesondere Niederalkylen oder durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochenes Niederalkylen. Durch Stickstoff unterbrochenes Niederalkylen kann auch substituiert sein, z.B. durch Niederalkyl. Beispiele sind 1,3-Propylen, 2-Aza-1,3-Propylen oder N-Methyl-2-Aza-1,3-Propylen.

Acyl steht für Carboxy, Aroyl, Cycloalkanoyl oder Alkanoyl und insbesondere für Carboxy, unsubstituiertes oder substituiertes Aryloxycarbonyl, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkyloxycarbonyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Alkoxy-carbonyl.

Aroyl bedeutet beispielsweise Benzoyl oder durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, Reste der Art Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Hydroxy substituiertes Benzoyl, kann aber auch Phenylsulfonyl oder Phenyloxysulfonyl sowie durch Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Hydroxy substituiertes Phenylsulfonyl oder Phenyloxysulfonyl bedeuten.

Alkanoyl bedeutet vorzugsweise Niederalkanoyl und ist z.B. Acetyl, Propanoyl oder Butanoyl.

Cycloalkanoyl bedeutet vorzugsweise Cycloalkyloxycarbonyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen und bedeutet z.B. Cyclohexyloxycarbonyl.

Unsubstituiertes Alkoxycarbonyl ist vorzugsweise Niederalkoxycarbonyl und bedeutet z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, Butoxycarbonyl, tert.-Butoxycarbonyl, tert-Butylmethyloxycarbonyl oder 2-Ethylhexyloxycarbonyl.

Unsubstituiertes Aryloxycarbonyl ist vorzugsweise Phenyloxycarbonyl.

Substituiertes Aryloxycarbonyl ist vorzugsweise durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, Reste der Art Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Hydroxy substituiertes Phenyloxycarbonyl.

Substituiertes Alkoxycarbonyl ist vorzugsweise durch hydrophobe Gruppen, wie Halogen, z.B. Fluor, Siloxangruppen oder hydrophile Gruppen, wie Hydroxy, Amino, Mono- oder Diniederalkylamino, Isocyanato oder durch ein Niederalkylenglycol substituiert. Weitere Bedeutungen von substituiertem Alkoxycarbonyl, wie auch von substituiertem Aryloxycarbonyl und substituiertem Cycloalkyloxycarbonyl, werden implizit durch die nachfolgende Beschreibung von speziell geeigneten Vinylmonomeren der Formel III gegeben.

Die erfindungsgemäss verwendbaren hydrophilen Vinylmonomere sind vorzugsweise Acrylate und Methacrylate der Formel III, worin W und Y₀ für Wasserstoff stehen, X₀ für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z² bedeutet, worin Z¹ für -COO- steht, das über Sauerstoff an Z² gebunden ist, und Z² einen durch eine wasserlöslich machende Gruppe wie Carboxy, Hydroxy oder tert.-Amino, z.B. tert. Niederalkylamino mit 1

bis 7 Kohlenstoffatomen je Niederalkylgruppe, eine Polyethylenoxidgruppe mit 2-100 sich wiederholenden Einheiten, bevorzugt mit 2-40 sich wiederholenden Einheiten, oder eine Sulfat-, Phosphat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppe einfach oder mehrfach substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, wie z.B. einen entsprechend substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest oder eine Kombination solcher Reste, wie Phenylalkyl oder Alkylcycloalkyl;

ferner Acrylamide und Methacrylamide der Formel III, worin W und Y₀ für Wasserstoff stehen, X₀ für Wasserstoff oder Methyl steht und Z Aminocarbonyl oder Diniederalkylaminocarbonyl bedeutet;

Acrylamide und Methacrylamide der Formel III, worin W und Y₀ für Wasserstoff stehen, X₀ für Wasserstoff oder Methyl steht und Z monosubstituiertes Aminocarbonyl bedeutet, das durch eine wie vorstehend definierte Gruppe Z² oder Niederalkyl substituiert ist;

Maleinate und Fumarate der Formel III, worin W und X₀ (oder W und Z) für Wasserstoff stehen, und Y₀ und Z (oder X₀ und Y₀) unabhängig voneinander eine Gruppe -Z¹-Z² bedeuten, worin Z¹ und Z² wie vorstehend definiert sind;

Crotonate der Formel III, worin W und X₀ für Wasserstoff stehen, Y₀ für Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z² bedeutet, worin Z¹ und Z² wie vorstehend definiert sind;

Vinylether der Formel III, worin W, X₀ und Y₀ für Wasserstoff stehen und Z eine Gruppe -Z¹-Z² bedeutet, worin Z¹ für Sauerstoff steht und Z² wie vorstehend definiert ist;

Vinyl-substituierte fünf- oder sechsgliedrige Heterocyclen mit ein oder zwei Stickstoffatomen sowie N-Vinyllactame, wie N-Vinyl-2-pyrrolidon, der Formel III, worin W, X₀ und Y₀ für Wasserstoff stehen und Z einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest mit ein oder zwei Stickstoffatomen bedeutet, sowie den über Stickstoff gebundenen Rest eines Lactams, z.B. denjenigen von 2-Pyrrolidon;

und vinylisch ungesättigte Carbonsäuren der Formel III mit insgesamt 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure oder Zimtsäure.

Bevorzugt sind z.B. durch Hydroxy substituierte C₂-C₄-Alkyl(meth)acrylate, fünf- bis siebengliedrige N-Vinyllactame, N,N-Di-C₁-C₄-alkyl(meth)acrylamide und vinylisch ungesättigte Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen.

Zu den verwendbaren wasserlöslichen Monomeren gehören: 2-Hydroxyethyl-, 2- und 3-Hydroxypropyl-, 2,3-Dihydroxypropyl-, Polyethoxyethyl- und Polyethoxypropylacrylate und -methacrylate sowie die entsprechenden Acrylamide und Methacrylamide, Acrylamid und Methacrylamid, N-Methylacrylamid und -methacrylamid, Bisaceton-acrylamid, 2-Hydroxyethylacrylamid, Dimethylacrylamid und -methacrylamid sowie Methylolacryl-

amid und -methacrylamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylaminoethylacrylat und -methacrylat sowie die entsprechenden Acrylamide und Methacrylamide, N-tert.-Butylaminoethylmethacrylat und -methacrylamid, 2- und 4-Vinylpyridin, 4- und 2-Methyl-5-vinylpyridin, N-Methyl-4-vinylpiperidin, 1-Vinyl- und 2-Methyl-1-vinyl-imidazol, Dimethylallylamin und Methylallylamin sowie para-, meta- und ortho-Aminostyrol, Dimethylaminoethylvinylether, N-Vinylpyrrolidon und 2-Pyrrolidinoethylmethacrylat, Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und deren Hydroxyniederalkylmono- und -diester, wie 2-Hydroxyethyl- und Di-(2-hydroxy)-ethylfumarat, -maleinat und -itaconat, sowie 3-Hydroxypropyl-butylfumarat und Di-polyalkoxyalkyl-fumarate, -maleinate und -itaconate, Maleinsäureanhydrid, N-Methyl-maleinsäureimid, Natriumacrylat und -methacrylat, 2-Methacryloyloxyethylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Phosphatoethylmethacrylat, Vinylsulfonsäure, Phenylvinylsulfonat, Natriumvinylsulfonat, p-Styrolsulfonsäure, Natrium-p-styrolsulfonat und Allylsulfonsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyridon, N-Vinylcaprolactam, ferner die quaternisierten Derivate kationischer Monomere, welche man durch Quaternierung mit ausgewählten Alkylierungsmitteln, z.B. halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Methyljodid, Benzylchlorid oder Hexadecylchlorid, Epoxiden wie Glycidol, Epichlorhydrin oder Ethylenoxid, Acrylsäure, Dimethylsulfat, Methylsulfat und Propansulton erhält.

Eine vollständigere Liste im Zusammenhang mit dieser Erfindung verwendbarer, wasserlöslicher Monomere findet sich in: R.H. Yocum und E.B. Nyquist, Functional Monomers [Funktionelle Monomere], Band 1, S. 424-440 (M. Dekker, N.Y. 1973).

Bevorzugte hydrophile Vinylmonomere sind 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Polyethylenglykolmethacrylat, insbesondere mit einem Ethylenglykolanteil eines Molekulargewichts von etwa 400, N,N-Dimethylacrylamid sowie Acryl- und Methacrylsäure.

Als hydrophobe Vinylmonomere, die gegebenenfalls erfindungsgemäss verwendet werden, kommen beispielsweise in Betracht:

Acrylate und Methacrylate der Formel III, worin W und Y_0 für Wasserstoff stehen, X_0 für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe $-Z^1-Z^3$ bedeutet, worin Z^1 für $-COO-$ steht, das über Sauerstoff an Z^3 gebunden ist, und Z^3 eine lineare oder verzweigte aliphatische, eine cycloaliphatische oder eine aromatische Gruppe mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen ist, wie z.B. ein entsprechend substituierter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenyl-

rest oder eine Kombination solcher Reste, wie Phenylalkyl oder Alkylcycloalkyl, die Ether- oder Thioetherbindungen, Sulfoxid oder Sulfongruppen oder eine Carbonylgruppe enthalten kann; oder Z^3 eine heterocyclische Gruppe ist, die Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome und 5 oder 6, oder falls sie bicyclisch ist, bis zu 10 Ringatome enthält, oder eine Polypropylenoxid- oder Poly-n-butylenoxid-Gruppe mit 2 bis 50 wiederkehrenden Alkoxyeinheiten, oder Z^3 eine Alkylgruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen ist, die Halogenatome enthält, insbesondere Fluoratome, oder Z^3 eine Siloxangruppe mit 1 bis 6 Si-Atomen ist;

Acrylamide und Methacrylamide der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o für Wasserstoff oder Methyl steht und Z monosubstituiertes Aminocarbonyl bedeutet, das durch eine wie vorstehend definierte Gruppe Z^3 substituiert ist;

Maleinate und Fumarate der Formel III, worin W und X_o (oder W und Z) für Wasserstoff stehen, und Y_o und Z (oder X_o und Y_o) unabhängig voneinander eine Gruppe $-Z^1-Z^3$ bedeuten, worin Z^1 und Z^3 wie vorstehend definiert sind;

Itaconate der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o eine Gruppe $-Z^1-Z^3$ bedeutet, worin Z^1 und Z^3 wie vorstehend definiert sind und Z eine Gruppe $-CH_2-Z^1-Z^3$ bedeutet, worin Z^1 und Z^3 wie vorstehend definiert sind;

Crotonate der Formel III, worin W und X_o für Wasserstoff stehen, Y_o für Methyl steht und Z eine Gruppe $-Z^1-Z^3$ bedeutet, worin Z^1 und Z^3 wie vorstehend definiert sind;

Vinylester der Formel III, worin W, Y_o , und X_o für Wasserstoff stehen und Z eine Gruppe $-Z^1-Z^3$ bedeutet, worin Z^1 für $-COO-$ steht, das über Kohlenstoff an Z^3 gebunden ist, und Z^3 wie vorstehend definiert ist;

Vinylether der Formel III, worin W, X_o und Y_o für Wasserstoff stehen und Z eine Gruppe $-Z^1-Z^3$ bedeutet, worin Z^1 für Sauerstoff steht und Z^3 wie vorstehend definiert ist;

Bevorzugt sind insbesondere C_1 - C_4 -Alkylester oder C_5 - C_7 -Cycloalkylester von vinyllisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen.

Beispiele geeigneter hydrophober Monomere sind: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, Ethoxyethyl-, Methoxyethyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cyclohexyl-, Trimethylcyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Norbornylmethyl-, Cyclo-dodecyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl-, n-Butyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Octadecyl-, Glycidyl-, Ethylthioethyl-, Furfuryl-, Tri-, Tetra- und Pentasiloxan-ylpropyl-acrylate und -methacrylate, sowie die entsprechenden Amide; N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)-acrylamid; Mono- und Dimethyl-fumarat, -maleat und -itaconat; Diethyl-fumarat; Isopropyl- und Diisopropyl-fumarat und -itaconat; Mono- und Diphenyl- und

Methylphenyl-fumarat und -itaconat; Methyl- und Ethylcrotonat; Methylvinylether und Methoxyethylvinylether; Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat, Acrylnitril, Vinylidenchlorid, Styrol, α -Methylstyrol und tert-Butylstyrol.

Bevorzugte hydrophobe Vinylmonomere sind Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder ein Gemisch davon.

Unter den vorstehend genannten Vinylmonomeren sind zwei spezielle Typen von hydrophoben Vinylmonomeren im erfindungsgemässen Zusammenhang besonders erwähnenswert, nämlich Siloxanmonovinylkomponenten und fluorhaltige Vinylverbindungen.

Besonders bevorzugte Siloxanmonovinylkomponenten sind Verbindungen der Formel III, worin W und Y₀ für Wasserstoff stehen, X₀ für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z⁴ bedeutet, worin Z¹ für -COO- steht, das über Sauerstoff an Z⁴ gebunden ist und worin Z⁴ ein oder mehrfach, z.B. drei- bis neunfach, durch Triniederalkylsilyloxy substituiertes Silyl-niederalkyl ist. Unter Silyl-niederalkyl wird in diesem Zusammenhang ein durch ein oder mehrere Siliciumatome substituierter Niederalkylrest verstanden, dessen freie Valenzen an den Siliciumatomen insbesondere durch Triniederalkylsilyloxy abgesättigt sind. Speziell hervorzuhebende Einzelverbindungen sind beispielsweise Tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat und Tris(tris(trimethylsiloxy)siloxy)silylpropylmethacrylat.

Besonders bevorzugte fluorhaltige Vinylverbindungen sind Verbindungen der Formel III, worin W und Y₀ für Wasserstoff stehen, X₀ für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z⁵ bedeutet, worin Z¹ für -COO- steht, das über Sauerstoff an Z⁵ gebunden ist und worin Z⁵ durch Fluor substituiertes Alkyl, insbesondere Niederalkyl ist. Spezielle Beispiele hierfür sind 2,2,2-Trifluorethylmethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorpropylmethacrylat und Hexafluorisopropylmethacrylat.

Wie bereits erwähnt sind Copolymere der Formel I besonders bevorzugt, bei denen es sich um Triblockcopolymere, Kammpolymere oder Sternpolymere handelt. Für alle diese drei Typen von Copolymeren der Formel I, insbesondere aber für Triblockcopolymere, gilt, dass solche besonders bevorzugt sind, worin Macro für den Rest eines Polysiloxans oder eines fluorierten Polyethers steht und der Teil A von einem hydrophilen Vinylmonomer abgeleitet ist, das eine reaktive Gruppe aufweist. Bei der reaktiven Gruppe handelt es sich

insbesondere um Hydroxy oder Isocyanato. Beispiele für Vinylmonomere, die derartige Gruppen aufweisen, sind Hydroxy-niederalkyl(meth)acrylate oder ein Isocyanato-niederalkyl(meth)acrylat, wie insbesondere Hydroxyethylmethacrylat oder Isocyanatoethylmethacrylat.

Ferner bevorzugt sind Copolymere der Formel I, insbesondere Triblockcopolymere, worin Macro für den Rest eines Polysiloxans oder eines fluorierten Polyethers steht und der Teil A von einem hydrophilen Vinylmonomer abgeleitet ist, das keine reaktive Gruppe aufweist. Ein derartiges Vinylmonomer ist insbesondere ein Vinylactam, vor allem N-Vinylpyrrolidon. Ferner sind auch Copolymere der Formel I, insbesondere Triblockcopolymere, bevorzugt, worin Macro für den Rest eines hydrophilen Macromeren steht, wie vorstehend definiert, und der Teil A von einem hydrophoben Vinylmonomer abgeleitet ist.

Wie bereits erwähnt, werden die erfindungsgemässen Polymere vorzugsweise ausgehend von einer Verbindung der Formel C und einem Vinylmonomer in Gegenwart von einem Vernetzer hergestellt.

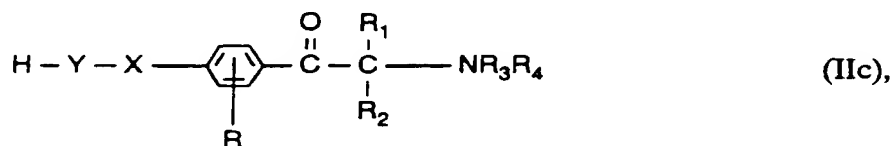
Geeignete Vernetzer sind insbesondere oligoolefinische, insbesondere diolefinische Monomere, z.B. Allylacrylat und -methacrylat, Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Triethylenglykol-, Tetraethylenglykol- und allgemein Polyethylenoxidglykoldiacrylate und -dimethacrylate 1,4-Butandiol- und Polyn-butylenoxidglykoldiacrylate und -dimethacrylate, Propylenglykol- und Polypropylenoxidglykoldiacrylate und -dimethacrylate, Thiodiethylenglykoldiacrylat und -dimethacrylat, Di-(2-hydroxyethyl)-sulfondiacrylat und -dimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat und -dimethacrylat, Trimethylolpropan-tri- und -tetraacrylat, Pentaerythrit-tri- und -tetraacrylat, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Disiloxanyl-bis-3-hydroxypropyl-diacrylat oder-methacrylat und verwandte Verbindungen. Ethylenglykoldimethacrylat ist bevorzugt.

Als Vernetzer kommen auch Oligovinylmacromere, z.B. Divinylmacromere in Frage, wie sie z.B. in der US-A-4,136,250 beschrieben sind. Ferner sind als Vernetzer im erfindungsgemässen Zusammenhang auch Oligovinylsiloxanverbindungen geeignet, z.B. Bis(meth)acryloxy-niederalkyl-siloxane mit bis zu 10 Siliciumatomen. Beispiele hierfür sind 3,5-Bis(3-methacroyloxypropyl)-3,5-bis(trimethylsiloxo)-1,1,1,7,7,7-hexamethyltetrasiloxan und 1,3-Dimethacryloxypropyl-tetramethyldisiloxan.

Die bei der Herstellung der erfindungsgemässen Copolymere, Polymere und Pfropfcopolymere zur Anwendung kommenden Ausgangsmaterialien, z.B. solche der Formeln A, B, III und die Vernetzer sind an sich bekannt und / oder hierin beschrieben.

Die Verbindungen der Formeln II können in an sich bekannter Weise durch die Umsetzung von Diisocyanaten mit den entsprechenden H-aciden Photoinitiatoren hergestellt werden. Die Verbindungen werden in hohen Ausbeuten und Reinheiten erhalten, selbst wenn im Photoinitiator gleichzeitig zwei verschiedenen reaktive H-acide Gruppen zugegen sind, zum Beispiel zwei OH-Gruppen. Besonders vorteilhaft ist es, Diisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität zu verwenden, weil hiermit die Bildung von Isomeren und Diaddukten weitgehend unterdrückt werden kann. Die unterschiedliche Reaktivität kann zum Beispiel wie zuvor beschrieben durch eine sterischen Hinderung bewirkt werden. Die unterschiedliche Reaktivität kann auch durch eine Verkappung einer Isocyanatgruppe im Diisocyanat erzielt werden, zum Beispiel mit Carbonsäuren oder Hydroxylamin. Die Verbindungen der Formel IIa sind aus der EP-A-632329 bekannt.

Verbindungen der Formel (IIb) lassen sich dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der Formel IIc



worin X, Y, R, R₁, R₂, R₃ und R₄ die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem Diisocyanat der Formel II d oder einem solchen gegebenenfalls monoverkappten Diisocyanat,



worin R₅ die zuvor angegebenen Bedeutungen hat, umgesetzt.

Verkappungsmittel sind aus der Urethanchemie bekannt. Es kann sich zum Beispiel um Phenole (Kresol, Xylenol), Lactame (ε-Caprolactam), Oxime (Acetoxim, Benzophenon-

oxim), H-aktive Methylenverbindungen (Diethylmalonat, Ethylacetoacetat), Pyrazole oder Benzotriazole handeln. Verkappungsmittel sind zum Beispiel von Z. W. Wicks, Jr. in *Progress in Organic Coatings*, 9 (1981), Seiten 3-28 beschrieben.

Die Edukte vom Typ der Formel IIc sind bekannt und werden z.B. in EP-A-284,561, EP-A-117,233 oder EP-A-088,050 beschrieben.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind aprotische unpolare oder polare Lösungsmittel wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe (Petrolether, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol), Halogenkohlenwasserstoffe (Chloroform, Methylenchlorid, Trichlorethan, Tetrachlorethan, Chlorbenzol), Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan), Ketone (Aceton, Dibutylketon, Methyl-isobutylketon), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethylester, Butyrolacton, Valerolacton), alkylierte Carbonsäureamide (N,N-Dimethylacetamid (DMA) oder N,N-Dimethylformamid (DMF), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)), Nitrile (Acetonitril), Sulfone und Sulfoxide (Dimethylsulfoxid (DMSO), Tetramethylensulfon). Bevorzugt werden polare Lösungsmittel verwendet.

Die Reaktanden werden vorteilhaft in äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Reaktionstemperatur kann zum Beispiel von 0 bis 200°C betragen. Bei der Verwendung von Katalysatoren können die Temperaturen zweckmässig im Bereich von -20° bis 60°C und vorzugsweise im Bereich von -10° bis 50°C liegen. Geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel Metallsalze wie Alkalimetallsalze von Carbonsäuren, tertiäre Amine, zum Beispiel (C₁-C₆-Alkyl)₃N (Triethylamin, Tri-n-butylamin), N-Methylpyrrolidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylpiperidin, Pyridin und 1,4-Diaza-bicyclooctan. Als besonders effektiv haben sich Zinnverbindungen erwiesen, besonders Alkylzinnsalze von Carbonsäuren, wie zum Beispiel Dibutylzinndilaurat, oder z.B. Zinndioctoat.

Sofern in Verbindungen der Formel IIc freie NH-Gruppen vorhanden sind, so können diese während der Reaktion mit einem Diisocyanat mit geeigneten Schutzgruppen zuerst geschützt und nachher durch Abspaltung der Schutzgruppen wieder freigesetzt werden. Geeignete Schutzgruppen sind dem Fachmann bekannt. Repräsentative Beispiele können beispielsweise aus T.W. Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", Wiley Interscience, 1981, entnommen werden.

Die Isolierung und Reinigung der hergestellten Verbindungen erfolgt nach bekannten Ver-

fahren wie zum Beispiel Extraktion, Kristallisation, Umkristallisation oder chromatographischen Reinigungsmethoden. Die Verbindungen werden in hohen Ausbeuten und Reinheiten erhalten. Die Ausbeuten bei nicht optimierten Verfahren können über 85 % der Theorie betragen.

Die Umsetzung eines Makromeren der Formel A mit einem Photoinitiator der Formel B kann einfach und auf in der Urethanchemie an sich bekannte Weise erfolgen.

Die Umsetzung eines Reaktionsproduktes, gebildet aus einem Makromer der Formel A und einem Photoinitiator der Formel B, mit einem Vinylmonomer, das als Bestandteil "A" in das Copolymer eingebaut wird, kann ebenfalls auf an sich bekannte Weise erfolgen. So kann ein Reaktionsprodukt, gebildet aus einem Makromer der Formel A und einem Photoinitiator der Formel B, mit einem Vinylmonomer, das als Bestandteil "A" in das Copolymer eingebaut wird, bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur bis maximal zur Siedetemperatur des gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittels in Abwesenheit oder Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels copolymerisiert werden. Ein geeignetes Lösungsmittel ist beispielsweise ein Kohlenwasserstoff, wie Hexan, Benzol oder Toluol, oder ein Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, oder ein Alkohol, wie Ethanol oder Isopropanol, oder ein Amid, wie N-Methylpyrrolidon, oder Dimethylsulfoxid, oder ein Gemisch von mehreren dieser Lösungsmittel. Die Reinigung erfolgt auf an sich bekannte Weise. Für die Vernetzungsreaktion zu erfindungsgemässen Polymeren oder Pfropfpolymeren können grundsätzlich gleiche Bedingungen angewandt werden.

Geeignete Olefine der genannten Pfropfpolymerisation sind zum Beispiel Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylmethacrylat, Glycerylmethacrylat, Oligoethylenoxidmono- und -bisacrylate, Ethylenglykoldimethacrylat, Methylenbisacrylamid, Vinylcaprolactam, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäuremonovinylester, Vinyltrifluoracetat und Vinylencarbonat, wobei reaktive Ester anschliessend gegebenenfalls hydrolysiert werden können.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, Benzoinethern oder Benzilketalen.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z.B.

Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline.

Die Wirksamkeit der Photoinitiatoren lässt sich steigern durch Zusatz von Titanocenderivaten mit fluororganischen Resten, wie sie in den EP-A-122,223 und EP-A-186,626 beschrieben sind, z.B. in einer Menge von 1-20 %. Beispiele für solche Titanocene sind Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(2,3,6-trifluorphenyl)-titan, Bis(cyclopentadienyl)-bis-(4-dibutylamino-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan, Bis(methylcyclopentadienyl)-2-(trifluormethyl)phenyl-titan-isocyanat, Bis(cyclopentadienyl)-2-(trifluormethyl)phenyl-titan-trifluoracetat oder Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-decyloxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan. Für diese Gemische eignen sich vor allem flüssige α -Aminoketone.

Aus den erfindungsgemässen segmentierten Copolymeren und insbesondere aus den erfindungsgemässen Polymeren können auf an sich bekannte Weise Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen hergestellt werden. Dazu werden z.B. die erfindungsgemässen Polymere in zylindrischer Form polymerisiert, und die erhältlichen Stäbe nach Entformung in Scheiben oder Knöpfe zerteilt, die weiter mechanisch bearbeitet werden können, insbesondere durch Drehverfahren. Darüberhinaus können die erfindungsgemässen Formkörper respektive Linsen auch nach anderen an sich bekannten Verfahren wie Giessen in statischen Formen, Rotationsgiessen, Verpressen, Tiefziehen, Warmformen, Drehen oder Laserbearbeitung hergestellt werden. Diese Verfahrensschritte sind an sich bekannt und bedürfen daher für den Fachmann keiner detaillierten Erläuterung.

Die Herstellung erfolgt vorzugsweise unter einer inerten Atmosphäre, wenn sie in offenen Formen durchgeführt wird. Bekanntlich hemmt Sauerstoff die Polymerisation und führt zu verlängerten Polymerisationszeiten. Werden geschlossene Formen zur Bildung des Polymerisats verwendet, so bestehen die Formen vorteilhafterweise aus inerten Materialien mit niedriger Sauerstoffdurchlässigkeit und mit nicht-klebenden Eigenschaften. Beispiele für

geeignete Formmaterialien sind Polytetrafluorethylen, wie Teflon[®], Silikonkautschuk, Polyethylen, Polypropylen und Polyester wie Mylar[®]. Bei Einsatz eines geeigneten Entformungsmittels sind auch Formen aus Glas und Metall verwendbar.

Giessen in statischen Formen kann beispielsweise, wenn Formen mit Innenkurve und Aussenkurve verwendet werden, unmittelbar zu Kontaktlinsen führen. So können Kontaktlinsen durch Polymerisation in geeigneten Formen direkt ("full mold"-Verfahren) oder mit nur einer fertigen Fläche ("semi mold"-Verfahren) hergestellt werden.

Rotationsgiessen (spin casting) lässt sich erfindungsgemäss ebenfalls anwenden, indem eine Lösung der erfindungsgemässen Ausgangsmaterialien in eine Form für Rotationsguss eingebracht wird, worauf die Form in Rotation versetzt wird. Dabei verdampft das Lösungsmittel. Die fertige Kontaktlinse, deren Abmessungen sich durch die Abmessungen der Form, die Rotationsgeschwindigkeit und die Viskosität der eingebrachten Lösung steuern lassen, bleibt in der Form zurück.

Verpressen geschieht erfindungsgemäss z.B. durch Formpressen einer Folie aus dem erfindungsgemässen Polymer. Eine Folie aus dem Polymer kann auf an sich bekannte Weise beispielsweise durch Giessen einer Lösung hergestellt werden.

Aus einer z.B. wie vorstehend erwähnt hergestellten Folie kann eine Kontaktlinse auch auf an sich bekannte Weise durch Tiefziehen oder Warmformen hergestellt werden.

Drehen bietet sich als letzter Verfahrensschritt zur Herstellung von erfindungsgemässen Kontaktlinsen ebenfalls an. Dies gilt immer dann, wenn ein z.B. nach einem der vorstehend genannten Verfahren erhältlicher Rohling noch weiterer Bearbeitung bedarf. Unter Drehen wird das an sich bekannte spanabhebende Bearbeitungsverfahren von Kontaktlinsen-Rohlingen verstanden. Entsprechende Rohlinge lassen sich z.B. durch Extrusion von Rundstäben und deren Zerteilen oder Giessen aus einer Lösung herstellen. Unter den Begriff Kontaktlinsen-Rohling fallen in diesem Zusammenhang Knöpfe (buttons) oder semi-mold-Produkte, wie z.B. Innenkurvenrohlinge. Typische Rohlinge weisen Dicken von 4 oder 6 mm und Durchmesser von 10 bis 17, z.B. 12 oder 14 mm auf. Für weiche Materialien kann es erforderlich sein, diese vor einer entsprechenden Bearbeitung zu gefrieren, insbesondere unter den Erweichungspunkt, und die hierfür erforderlichen Temperaturen nötigenfalls während der Bearbeitung aufrecht zu erhalten.

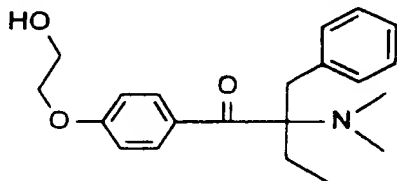
Auch die Laserbearbeitung lässt sich erfindungsgemäss anwenden, wobei man von Rohlingen oder nach einem der anderen Verfahren hergestellten Kontaktlinsen ausgeht, sofern letztere noch einer zusätzlichen Feinbearbeitung ihrer Oberfläche bedürfen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern den Gegenstand der Erfindung, ohne ihn jedoch, etwa auf den Umfang der Beispiele, zu beschränken. Prozente bei Mengenangaben sind Gewichtsprozente soweit nicht ausdrücklich anders angegeben. In den nachfolgenden Beispielen sind Temperaturen, wenn nicht anders angegeben, in Grad Celsius offenbart, Molekulargewichte, wie auch sonst in dieser Beschreibung, sind mittlere Molekulargewichte (Bezeichnung: "Mw"), wenn nicht ausdrücklich anders angegeben.

A-Beispiele: Herstellung von Aza-photoinitiatoren

Beispiel A1

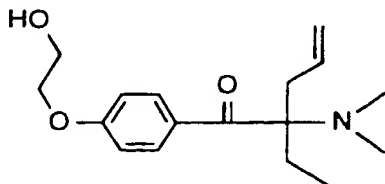
2-Dimethylamino-2-benzyl-1-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-butan-1-on.



Die Herstellung der Titelverbindung erfolgt in Anlehnung an die in EP-A-284,561 beschriebene Synthese.

Beispiel A2

2-Ethyl-2-dimethylamino-1-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-pent-4-en-1-on.

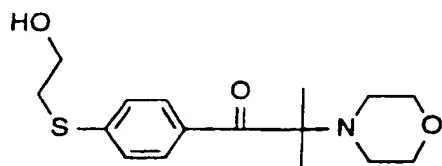


In Analogie zu Beispiel A1 wird die Titelverbindung in quantitaiver Ausbeute hergestellt. Es verbleiben gelbliche Kristalle vom Smp. 80 - 82°C.

Beispiel A3

1-(4-(2-Hydroxyethylthio)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-on.

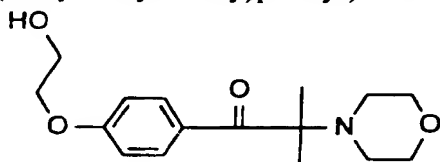
- 37 -



Die Herstellung der Titelverbindung ist in EP-A-088,050 beschrieben.

Beispiel A4

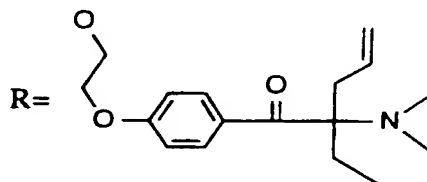
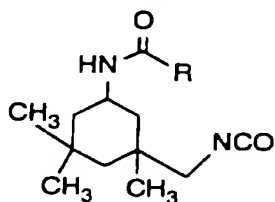
1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-on.



In Analogie zu Beispiel A3 wird die Titelverbindung hergestellt.

Beispiel A5

Herstellung der nachstehenden Verbindung:



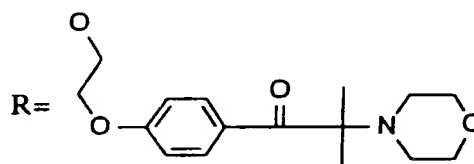
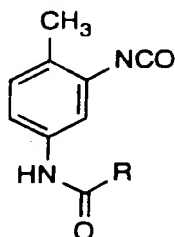
In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 2.92 g (10 mmol) 2-Ethyl-2-dimethylamino-1-(4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl)-pent-4-en-1-on (aus Beispiel A2) in 30 ml trockenem Methylenchlorid gelöst, und mit 2.22 g (10 mmol) IPDI gelöst in 30 ml trockenem Methylenchlorid vermischt. Hierzu gibt man 2.0 mg des Katalysators DBTDL und rührt 72 Std. bei RT. Der Reaktionsverlauf wird mit DC verfolgt (Laufmittel ist Toluol / Aceton 6:1). Danach wird die Reaktionslösung in Wasser eingerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und noch zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und am RV eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Toluol / Aceton 6:1). Es verbleiben 3.4 g (66%) eines gelben Oeles. Die Struktur wird mit Protonen-NMR, IR und Elementaranalyse verifiziert.

Beispiel A6

In Analogie zu Beispiel A5 wird das nachfolgende Isocyanat hergestellt aus 1.17 g

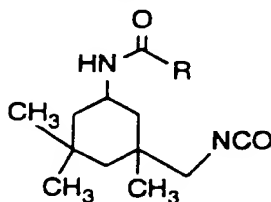
- 38 -

(4 mmol) 1(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-on (aus Beispiel A4), 0.7 g (4 mmol) 2,4-TDI mit DBTDL als Katalysator in Methylenchlorid. Nach der Zugabe von 50 ml Ether und 200 ml Petrolether zum RG, fällt die Zielverbindung in kristalliner Form aus. Diese wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält die folgende Verbindung mit einem Smp. von 97 - 102°C:



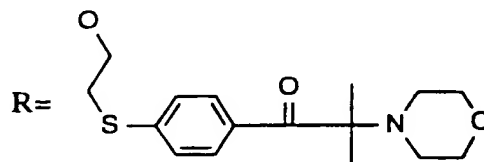
Beispiele A7 und A8

In Analogie zu Beispiel A5 werden die nachstehenden Verbindungen hergestellt:

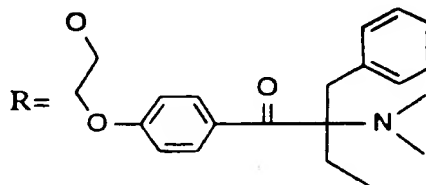


, wobei R für die folgenden Reste steht:

Beispiel Nr. A7



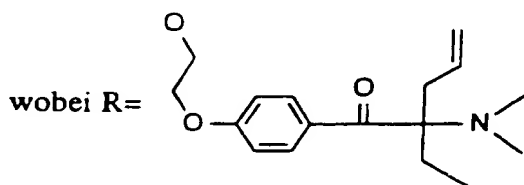
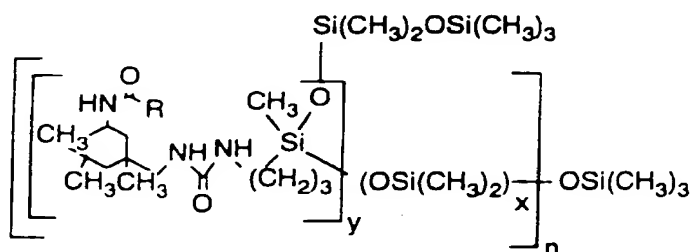
Beispiel Nr. A8



B-Beispiele: Herstellung von Makrophotoinitiatoren:

Beispiel B1

Herstellung eines oligomeren Photoinitiators:



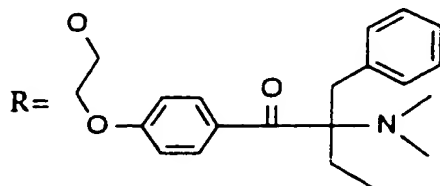
bedeutet, und x:y etwa 27:1 ist, und

n 5 ist.

In einer Apparatur gemäss Beispiel A5 werden 0.7 g (1.3 mmol) des Isocyanates aus Beispiel A5, 20 ml trockenes Methylenchlorid und 2.55 g (0.51 mVal NH_2/g) Aminoalkylpolysiloxan KF 8003 (Shin Etsu, Japan) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei RT und 20 Minuten bei 40°C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am RV entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum (40°C, 0.001 mbar(0.1 Pa)) von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält die Titelverbindung in quantitativer Ausbeute. Im IR-Spektrum ist keine OCN-Bande vorhanden.

Beispiel B2

In Analogie zu Beispiel B1 wird ein oligomerer Photoinitiator mit der Struktur gemäss Beispiel B1 hergestellt, ausgehend von 0.76 g (1.3 mmol) Isocyanat aus Beispiel A8 und 2.55 g (0.51 mVal NH_2/g) Aminoalkylpolysiloxan KF 8003 (Shin Etsu, Japan), wobei R die folgende Bedeutung hat:

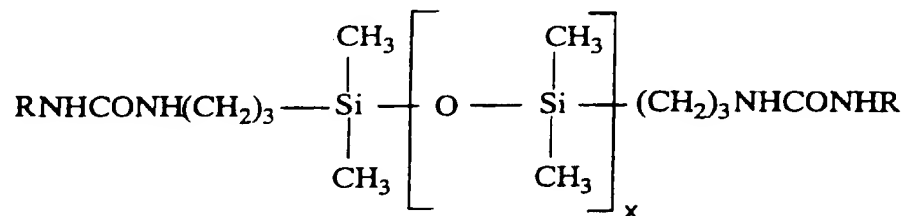


Beispiel B3

In Analogie zu Beispiel B1 wird ein oligomerer Photoinitiator mit der folgenden Struktur hergestellt, ausgehend von 0.55 g (0.97 mmol) Isocyanat aus Beispiel A8 und 1.47 g (0.7

- 40 -

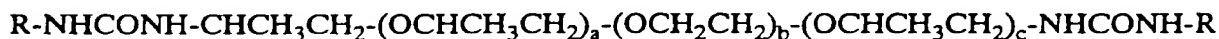
mVal NH₂ / g) Aminoalkylpolysiloxan X-22-161B (Shin Etsu, Japan):



wobei x etwa 38 ist, und R dem um das Isocyanat verminderten Rest der Titelverbindung aus Beispiel A8 entspricht.

Beispiel B4

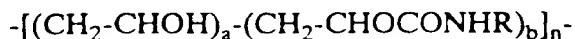
In Analogie zu Beispiel B1 wird eine Lösung von 1.0 g (1.95 mmol) des Isocyanates aus Beispiel A5 in 20 ml trockenem Acetonitril mit 2.24 g (0.84 mVal NH₂ / g) Jeffamine ED 2001 (Texaco, USA) in 30 ml trockenem Acetonitril vermischt und 24 Stunden bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung erhält man 3.2 g (99 %) des nachstehenden Photoinitiators:



wobei a + c = 2.5 und b = 40.5 bedeutet, und R dem um das Isocyanat verminderten Rest der Titelverbindung aus Beispiel A5 entspricht.

Beispiel B5

In einer Apparatur gemäss Beispiel A5 werden unter Stickstoff 1.65 g Polyvinylalkohol (PVA) (Serva® 03/20, Molekulargewicht etwa 13 000) bei 80°C in trockenem NMP gelöst. Dann wird auf RT gekühlt und mit einer Lösung von 1.0 g (1.88 mmol) des Isocyanates aus Beispiel A7 in 10 ml trockenem NMP und mit 5 mg DBTDL als Katalysator versetzt. Dieses Gemisch wird dann für 48 Stunden auf 40°C erwärmt. Nach dieser Zeit ist mit IR kein OCN bei 2250 cm⁻¹ nachweisbar. Das RG wird auf RT gekühlt und mit 700 ml Diethylether versetzt, wobei das Produkt ausfällt. Man filtriert, wäscht mit Diethylether nach und trocknet dann im Hochvakuum. Es verbleiben 1.9 g eines weissen Produktes, das gemäss Elementaranalyse 2.20 % S enthält. Das Protonen NMR ist in Uebereinstimmung mit der nachfolgenden Struktur:



wobei n etwa 10 und a:b = 20:1 ist; und R dem um das Isocyanat verminderten Rest der Titelverbindung aus Beispiel A7 entspricht.

Beispiel B6, B7 und B8

In Analogie zu Beispiel B5 werden zwei Hydroxyalkyl-substituierte Polydimethylsiloxane (KF-6002 / KF-6001) und ein Dextran mit dem Isocyanat aus Beispiel A7 umgesetzt. Die nachstehenden Parameter beschreiben diese Verbindungen. Die Ausbeuten betragen bei allen etwa 90 %. Der Schwefelgehalt dieser Verbindungen wird mittels Verbrennungsanalyse bestimmt (letzte Spalte der Tabelle).

Isocyanat aus Beispiel A7	OH-Makromer	Lösungs- mittel	S-Gehalt (%) ber. / gef.
0.5 g (0.94 mmol)	KF-6002, Shin-Etsu, JP 1.5g (0.63 Val OH/g)	THF	1.50 / 1.38
0.5 g (0.94 mmol)	KF-6001, Shin-Etsu, JP 0.85g (1.1 mVal OH/g)	THF	2.22 / 2.08
0.5 g (0.94 mmol)	Dextran 8, Serva G 2.3 g, MG = 8 - 12000	DMSO	1.08 / 0.99

Beispiel B9

In Analogie zu Beispiel B5 werden 3.23 g Collagen (Serva 17440, MG = 80 000) während 12 Stunden in DMSO gelöst und dann mit 1.0 g (1.9 mmol) Isocyanat aus Beispiel A8 in 10 ml DMSO versetzt. Nach 72 Stunden Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch mit 500 ml Methanol verdünnt, worauf das Produkt ausfällt. Dies wird abfiltriert und mehrfach mit trockenem THF nachgewaschen. Dann wird im Hochvakuum (0.1 Pa, RT, 72 Stunden) getrocknet. Es verbleiben 2.8 g eines gelb-weißen Produktes, dessen IR-Spektrum und Protonen-NMR im Einklang mit der erwarteten Struktur steht.

Beispiel B10

Herstellung eines Perfluoropolyethermakromers (Fomblin ZDOL TX 1000), beidseitig terminiert mit einem Isophorondiisocyanat-haltigen Photoinitiator

In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 4,46 g (0.01 mol) des reaktiven Photoinitiators (hergestellt gemäss Beispiel A1 der EP-A-632,329) in 10 g trockenem THF gelöst und mit 5,73 g (0.005 mol) Fomblin ZDOL TX 1000, Mw = 1146 (Ausimont SpA, Milano, Italien) vermischt. Hierzu gibt man 2 mg des Katalysators DBTDL und rührt 72 Stunden bei 40°C. Nach dieser Reaktionszeit kann IR-spektroskopisch kein unumgesetztes Isocyanat mehr nachgewiesen werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel durch Eindampfen am Rotationsverdampfer entfernt. Es wird ein hochviskoses, farbloses Öl erhalten, das noch im Hochvakuum von Spuren des Lösungsmittels befreit wird. Die Struktur des Produkts wird mittels ^1H -NMR-Spektrum verifiziert.

C-Beispiele: Herstellung von linearen Triblock-Makromeren

Beispiel C1:

In einem braunen Rundkolben mit Rückflusskühler, Rührer und Argon-Einleitungsrohr werden 800 mg (0.2 mmol) Makrophotoinitiator aus Beispiel B6 gemäss der EP-A-632,329 in 4 ml trockenem THF unter Argon gelöst. Hierzu gibt man 2,95 g (20 mmol) frisch destilliertes 2-Hydroxypropylmethacrylat (2-HPMA) und verrührt für 60 Minuten. Der Kolben mit seinem Inhalt wird dann in flüssigen Stickstoff für 10 Minuten getaucht und die gefrorene Lösung für 15 Minuten unter reduziertem Druck (0.004 mbar) entgast. Das Vakuum wird mit Argon entspannt und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 15 Minuten mit Argon begast. Nach Filtration durch Filter mit 0,45 μm Porengrösse werden saubere Polypropylen - Formen unter Stickstoff mit dieser Lösung gefüllt (etwa 200 μl Lösung pro Form), verschlossen und für 20 Minuten mit UV-Licht (12 mW/cm²) bestrahlt. Die Formen mit der hochviskosen Polymerlösung werden dann im Trockenschrank bei 40°C von THF befreit. Es verbleiben klare, durchsichtige Scheibchen (Disks), die in Ethanol löslich sind. Das Mw des Triblock-Makromeren gemäss GPC - Analyse ist 18700. Dabei fällt auf, dass das GPC ausschliesslich die Bildung des Triblock-Copolymeren zeigt und dass dabei kein Homopolymer des eingesetzten Vinylmonomeren als Nebenprodukt beobachtet wird.

Beispiel C2:

In Analogie zu Beispiel C1 werden 1,96 g (0,5 mmol) Siloxan-Makrophotoinitiator B6 gemäss EP-A-632329 in 4 ml trockenem THF unter Inertgasatmosphäre gelöst. Hierzu gibt man 720 mg (5 mmol) frisch destilliertes 2-HPMA und rührt für 60 Minuten. Die nachfolgende Probenpräparation ist gleich wie in Beispiel C1. Das Mw von diesem

Triblock-Makromer entspricht gemäss GPC - Analyse 7800. Dabei fällt auf, dass das GPC ausschliesslich die Bildung des Triblock-Copolymeren zeigt und dass dabei kein Homopolymer des eingesetzten Vinylmonomeren als Nebenprodukt beobachtet wird.

Beispiele C3 bis C9:

Entsprechend Beispiel C1 werden weitere Triblock-Makromere mit unterschiedlichen Makrophotoinitiatoren (siehe B-Beispiele) sowie mit unterschiedlicher Art und Zusammensetzung der Comonomere hergestellt. Die nachfolgende tabellarische Aufstellung enthält die wichtigsten Parameter (die Abkürzungen haben die folgenden Bedeutungen: HEMA = 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-HPMA = 2-Hydroxypropylmethacrylat, PME 400 = Polyethylenglykol(Mw 400)methacrylat, NVP = N-Vinyl-2-pyrrolidon):

Beispiel C3:

Makroinitiator ("MI"):	B10 gemäss EP-A-632329,
Comonomer:	HEMA,
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol)	1:13,
Lösungsmittel, Konzentration:	Ethanol, 33 %,
Bestrahlungszeit (Minuten):	20,
Mw des Produktes gemäss GPC:	3547.

Beispiel C4:

Makroinitiator ("MI"):	B10 gemäss EP-A-632329,
Comonomer:	PME 400,
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol)	1:100,
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 50 %,
Bestrahlungszeit (Minuten):	25,
Mw des Produktes gemäss GPC:	39620.

Beispiel C5

Makroinitiator ("MI"):	B6 gemäss EP-A-632329,
Comonomer:	HEMA,
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol)	1:10,
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 50 %,
Bestrahlungszeit (Minuten):	25,
Mw des Produktes gemäss GPC:	13590.

Beispiel C6:

Makroinitiator ("MI"):	B2 gemäss EP-A-632329,
Comonomer:	2-HPMA,
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol)	1:35,
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 35 %,
Bestrahlungszeit (Minuten):	20,
Mw des Produktes gemäss GPC:	26600.

Beispiel C7:

Makroinitiator ("MI"):	B2 gemäss EP-A-632329,
Comonomer:	PME 400,
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol)	1:100,
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 50 %,
Bestrahlungszeit (Minuten):	25,
Mw des Produktes gemäss GPC:	97651.

Beispiel C8:

Makroinitiator ("MI"):	B10,
Comonomer:	2-HPMA,
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol)	1:6,
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 30 %,
Bestrahlungszeit (Minuten):	20,
Mw des Produktes gemäss GPC:	1900.

Beispiel C9:

Makroinitiator ("MI"):	B4
Comonomer:	NVP,
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol)	1:10,
Lösungsmittel, Konzentration:	Ethanol, 30 %,
Bestrahlungszeit (Minuten):	20,
Mw des Produktes gemäss GPC:	2960.

Beispiel C10:

2,0 g Makroinitiator aus Beispiel B3 werden in 3 ml trockenem THF unter Stickstoff gelöst. 2 g dieser Lösung werden mit 0,9 g (8 mmol) frisch destilliertem NVP vermischt und für 30 Minuten mit Stickstoff begast. Dann werden saubere Polypropylen-Formen

unter Stickstoff mit dieser Lösung gefüllt (etwa 200 µl Lösung pro Form), verschlossen und für 10 Minuten mit UV-Licht ($12,5 \text{ mW/cm}^2$) bestrahlt. Die Formen mit der hochviskosen Polymerlösung werden dann im Trockenschrank bei 40°C vom THF befreit. Es verbleiben klare, leicht gelbe Scheiben (Disks), die in Ethanol löslich sind. Das Mw beträgt gemäss GPC etwa 5800.

Beispiel C11:

In Analogie zu Beispiel C10 werden transparente, leicht opake Disks hergestellt aus einem Gemisch von 2,0 g Makroinitiator aus Beispiel B3 und 0,9 g (8,15 mmol) Dimethylacrylamid (DMA). Mw dieses Triblock-Makromeren entspricht gemäss GPC 5560.

D-Beispiele: Herstellung von vernetzten Disks oder Linsen

Beispiel D1:

2,0 g (0,5 mmol) Makrophotoinitiator gemäss B6 von EP-A-632329 werden in einem 20 ml Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre in 3 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 2,6 g (0,02 mol) HEMA und 0,4 g (8%) Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) als Vernetzer wird die Reaktionsmischung während 2 Stunden unter Stickstoff gerührt. Die Lösung wird dann mit flüssigem Stickstoff eingefroren und im Hochvakuum ($0,004 \text{ mbar}$) für 15 Minuten entgast. Die nachfolgende Probenpräparation sowie die Polymerisation werden innerhalb einer Glove Box unter Sauerstoffausschluss durchgeführt. Die Reaktionsmischung wird erst 15 Minuten gerührt, dann mikrofiltriert ($0,45 \text{ µm}$ Filter) und anschliessend in Propylenformen eingefüllt. Es können sowohl Kontaktlinsenformen als auch Formen für runde Scheibchen (Disks) verwendet werden. Die geschlossenen Formen werden in einem dafür eingerichteten UV-Ofen für 20 Minuten bei einer UV-Intensität von $12,5 \text{ mW/cm}^2$ bestrahlt. Die fertigen Disks oder Linsen werden in Ethanol 24 Stunden extrahiert und im Hochvakuum bei 40°C und 10^{-3} Torr getrocknet. Die Disks zeigen einen E-Modul von 2.1 MPa und eine Sauerstoffdurchlässigkeit von 98 Barrers.

Beispiel D2:

In Analogie zu Beispiel D1 werden Linsen und Disks hergestellt aus 2,0 g (0,5 mmol) Makroinitiator von Beispiel B6 gemäss EP-A-632329, 1,3 g (10 mmol) HEMA, 0,23 g (6,5 %) EGDMA und 3 ml Isopropanol.

Beispiel D3:

In Analogie zu Beispiel D1 werden Linsen hergestellt aus 1 g (0,25 mmol) Makroinitiator von Beispiel B6 gemäss EP-A-632329, 1 g (10 mmol) DMA, 0,2 g (9 %) EGDMA und 2,2 g Isopropanol.

Beispiel D4:

In Analogie zu Beispiel D1 werden Linsen hergestellt aus 3,45 g Makroinitiator aus Beispiel B1, 5,95 g 3-[Tris(trimethylsiloxy)-silyl]propylmethacrylat (TRIS), 0,6 g NVP und 0,5 g (4,75 %) EGDMA, wobei TRIS und NVP als Lösungsmittel für den entsprechenden Makroinitiator dienen.

Beispiel D5:

In Analogie zu Beispiel D1 werden Disks hergestellt aus 3,92 g (1 mmol) Makroinitiator aus Beispiel B3, 3,92 g (8 mmol) PME 400, und 0,5 g (6 %) EGDMA. THF (5 ml) wird als Lösungsmittel verwendet.

Beispiel D6:

In Analogie zu Beispiel D1 werden Disks hergestellt aus 1,0 g (0,5 mmol) Makroinitiator aus Beispiel B10, 0,28 g (2,5 mmol) NVP, 0,1 g (7,2 %) EGDMA und 1 g THF.

Die nachfolgende Uebersicht zeigt die Eigenschaften der resultierenden Linsen und Disks:

Beispiel	Wasseraufnahme (%)	E-Modul (MPa)	Bruchdehnung (%)
D2	25,2	2,8	140
D3	39,1	3,6	69
D4	5,2	0,1	97,4
D5	41,1	0,8	144
D6	4,0	3,0	74

Beispiel D7:

2,5 g (0,3 mmol) Makroinitiator auf Beispiel B5 gemäss der EP-A-632329 werden in 4 ml trockenem Ethanol unter Stickstoff gelöst. Hierzu gibt man 2,4 g (0,018 mol) frisch destilliertes HEMA und 0,4 g (7,5 %) des Vernetzers EGDMA. Die Reaktionsmischung wird dann während 30 Minuten unter Stickstoff gerührt und anschliessend für 15 Minuten mit Stickstoff begast. Dann wird die Lösung in eine Flasche filtriert (Porengrösse 0,45

μm). Unter Stickstoff werden saubere Polypropylen-Formen mit Lösung gefüllt (200 μl pro Form), die Formen werden geschlossen und für 25 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Die Formen werden geöffnet und die Formhälften, enthaltend die Linsen, in ein Ethanolbad eingelegt, wobei die Linsen sich von den Formhälften lösen. Die Linsen werden dann noch 24 Stunden in Ethanol extrahiert und anschliessend im Hochvakuum (10^{-4} Torr) getrocknet. Nach Autoklavierung werden die Linsen analysiert. Die Linsen weisen eine Sauerstoffdurchlässigkeit von 91,3 Barrers auf und Kontaktwinkel von 110° (advancing) und 102° (receding).

Beispiel D8

0.16 g Makrophotoinitiator aus Beispiel B5 werden unter Stickstoff in 0.82 g einer Lösung von N-Methylpyrrolidon (NMP) in DMSO (70:12) gelöst. Hierzu gibt man 20 μg des Vernetzers EGDMA und begast dann für 20 Minuten mit Stickstoff. Dann wird die Lösung in eine Flasche filtriert (Teflonfilter mit Porengrösse 0.45 μm). Unter Stickstoff werden saubere PP-Formen mit dieser Lösung gefüllt (180 - 200 μl pro Form), die Formen werden geschlossen und für 30 Minuten mit UV-Licht bestrahlt (12 mW/cm^2). Die Formen werden geöffnet und die Formhälften, enthaltend die Linsen, in ein Ethanolbad eingelegt, wobei die durchsichtigen, schwach gelben Linsen sich von den Formhälften lösen. Die Linsen werden dann noch 24 Stunden in Ethanol extrahiert und anschliessend im Vakuum getrocknet.

Beispiel D9

In Analogie zu Beispiel D8 werden Kontaktlinsen hergestellt aus 0.1 g Makrophotoinitiator aus Beispiel B5, 0.5 g DMSO, 0.4 g NVP und 20 μg EGDMA.

Beispiel D10

0.25 g Makrophotoinitiator aus Beispiel B8 werden in 0.5 g trockenem DMSO unter Stickstoff gelöst. Hierzu gibt man 0.25 g HEMA und 20 μg des Vernetzers EGDMA. Anschliessend wird für 30 Minuten mit Stickstoff begast. Dann wird die Lösung filtriert (Porengrösse 0.45 μm) und unter Stickstoff in saubere PP-Formen gefüllt. Es wird wie in Beispiel D8 bestrahlt und aufgearbeitet.

Die nachfolgende Tabelle gibt Aufschluss über die Parameter der so hergestellten Kontaktlinsen (wobei "Strain" auch "Bruchdehnung" genannt wird):

- 48 -

Beispiel	Wasser- aufnahme(%)	Strain (%)	E-Modul (MPa)
D8	178	490	0.04
D9	441	73	0.24
D10	19	67	0.52

Beispiel D11:

Die Polymerisation wird analog zu Beispiel D8 durchgeführt mit der folgenden Zusammensetzung: Makroinitiator von Beispiel B4 (20%), DMA (20%), TRIS (5%), EGDMA (5%). Anstelle von NMP und DMSO wird die Polymerisation in Ethanol (40 %) durchgeführt. Die Linsen zeigen eine Wasserufnahme von 160 % und einen E-Modul von 0,34 MPa.

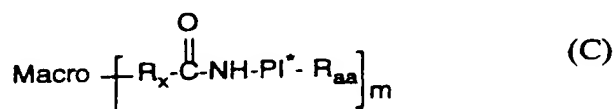
Beispiel D12:

2,5 g des in Beispiel C5 beschriebenen Triblockcopolymeren - bestehend aus zentralem Polysiloxanblock und zwei terminalen Poly-HEMA - Blöcken - werden unter trockenem Stickstoff in 3,5 ml trockenem THF gelöst und mit 0,08 g 2-Isocyanatoethylmethacrylat (IEM) sowie 5 mg Dibutylzinndilaurat versetzt. Die Mischung wird 24 Stunden bei 40°C gerührt, bis alles IEM reagiert hat (IR-Spektrum). Dann wird durch Zusatz von 0,25 g DMA sowie von 150 mg Irgacure 184 als Photoinitiator eine Kontaktlinsenformulierung zubereitet. Gemäss Beispiel D1 wird diese Formulierung zur Herstellung von weichen Kontaktlinsen verwendet. Nach der Autoklavierung zeigen die so erhaltenen Kontaktlinsen eine Sauerstoffpermeabilität von 87 barrers.

Patentansprüche

1. Polymer, bei dem es sich um das Polymerisationsprodukt eines polymerisationsfähigen Gemisches handelt, das die folgenden Bestandteile enthält:

a) ein Makromer der Formel C



worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen $\text{R}_x\text{-H}$ entfernt ist,

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, - NR_N - oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder Niederalkyl steht,

PI^* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,

R_{aa} für den Teil eines Photoinitiators steht, der bei einer Aufspaltung des Photoinitiators das weniger reaktive Radikal bildet, und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht,

b) ein copolymerisierbares Vinylmonomer und

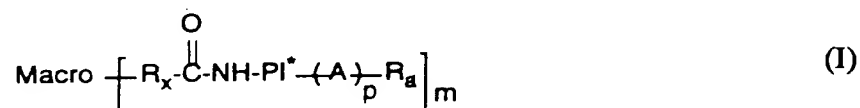
c) einen Vernetzer.

2. Polymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer eine copolymerisierbare oligoolefinische Verbindung ist.

3. Polymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer eine oligofunktionelle Verbindung ist, die mit reaktiven Gruppen coreaktiv ist, die im copolymerisierbaren Vinylmonomer enthalten sind.

4. Polymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einige der copolymerisierbaren und bereits copolymerisierten Vinylmonomere in einem der Polymerisation nachgeschalteten Schritt so modifiziert werden, dass sich die modifizierten copolymerisierten Vinylmonomere vernetzen lassen.

5. Segmentiertes Copolymer der Formel I,



worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen $\text{R}_x\text{-H}$ entfernt ist,

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, -NR_N- oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder Niederalkyl steht,

PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,

A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist,

jedes R_a unabhängig voneinander für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrucher einer Polymerisation zu dienen,

p unabhängig von m für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

6. Copolymer der Formel I gemäss Anspruch 5, worin m für zwei steht und die beiden Gruppen, die an den Bestandteil "Macro" gebunden sind, terminal an "Macro" gebunden sind, so dass es sich um ein Triblockcopolymer handelt.

7. Copolymer der Formel I gemäss Anspruch 5, worin die Anzahl von m Gruppen, die an den Bestandteil "Macro" gebunden sind, ausschliesslich pendent an "Macro" gebunden sind, so dass es sich um ein Kammpolymer handelt.

8. Copolymer der Formel I gemäss Anspruch 5, worin "Macro" für ein cyclisches Makromer steht und die Anzahl von m Gruppen, die an den Bestandteil "Macro" gebunden sind, pendent an "Macro" gebunden sind, so dass es sich um ein Sternpolymer handelt.

9. Copolymer gemäss Anspruch 6, worin Macro für den Rest eines Polysiloxans oder eines fluorierten Polyethers steht und der Teil A von einem hydrophilen Vinylmonomer abgeleitet ist, das eine reaktive Gruppe aufweist.

10. Copolymer gemäss Anspruch 9, worin es sich bei der reaktiven Gruppe um Hydroxy oder Isocyanato handelt.
11. Copolymer gemäss Anspruch 10, worin das Vinylmonomer ein Hydroxy-niederalkyl(meth)acrylat oder ein Isocyanato-niederalkyl(meth)acrylat ist.
12. Copolymer gemäss Anspruch 6, worin Macro für den Rest eines Polysiloxans oder eines fluorierten Polyethers steht und der Teil A von einem hydrophilen Vinylmonomer abgeleitet ist, das keine reaktive Gruppe aufweist.
13. Copolymer gemäss Anspruch 12, worin das Vinylmonomer ein Vinylactam ist.
14. Copolymer gemäss Anspruch 6, worin Macro für den Rest eines hydrophilen Macromeren steht und der Teil A von einem hydrophoben Vinylmonomer abgeleitet ist.
15. Formkörper enthaltend ein Polymer gemäss Anspruch 1.
16. Formkörper gemäss Anspruch 15, bei dem es sich um eine Kontaktlinse handelt.
17. Verwendung eines Polymeren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung eines Formkörpers.
18. Verwendung gemäss Anspruch 17, wobei es sich bei dem Formkörper um eine Kontaktlinse handelt.
19. Verfahren zur Herstellung einer Kontaktlinse, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polymer gemäss Anspruch 1 in Form einer Kontaktlinse hergestellt oder in die Form einer Kontaktlinse übergeführt wird.
20. Verfahren zur Herstellung eines Polymeren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a), b) und c) gemäss Anspruch 1 copolymerisiert und vernetzt werden,
oder dadurch dass die Komponenten a) und b) gemäss Anspruch 1 copolymerisiert werden und die erhaltene Verbindung der Formel I, gemäss Anspruch 5, durch Umsetzung mit einer oligofunktionellen Verbindung, die Gruppen enthält, die mit im $-(A)_p$ - Teil enthaltenen reaktiven Gruppen coreaktiv sind, vernetzt wird,

oder dadurch dass die Komponenten a) und b) gemäss Anspruch 1 copolymerisiert werden, zumindest einige der copolymerisierbaren und bereits copolymerisierten Vinylmonomere in einem der Polymerisation nachgeschalteten Schritt so modifiziert werden, dass sich die modifizierten copolymerisierten Vinylmonomere vernetzen lassen und dass sodann vernetzt wird.

21. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren der Formel I gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Makromer der Formel C, wie in Anspruch 1 definiert, mit p Moläquivalenten eines Vinylmonomeren umgesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No

PCT/CH 95/00309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 G02B1/04 C08F2/50 G03F7/031 C08F290/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G02B C08F G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Quotation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 632 329 (CIBA-GEIGY) 4 January 1995 cited in the application see the whole document ---	1-21
A	EP,A,0 281 941 (MERCK PATENT) 14 September 1988 ---	1-21
A	EP,A,0 302 831 (CIBA-GEIGY) 8 February 1989 -----	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 1996

Date of mailing of the international search report

- 9. 05. 96

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Application No
 PCT/CH 95/00309

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-632329	04-01-95	AU-B- 6603994	23-02-95
		CA-A- 2127200	03-01-95
		CN-A- 1102825	24-05-95
		CZ-A- 9401610	18-01-95
		FI-A- 943129	03-01-95
		HU-A- 69305	28-09-95
		JP-A- 7089925	04-04-95
		NO-A- 942495	03-01-95
		NZ-A- 260892	27-02-96
		PL-A- 304064	09-01-95
		ZA-A- 9404758	03-01-95
EP-A-281941	14-09-88	DE-A- 3738567	22-09-88
		AU-B- 608573	11-04-91
		AU-B- 1262488	15-09-88
		CA-A- 1337353	17-10-95
		DE-D- 3886071	20-01-94
		ES-T- 2060611	01-12-94
		JP-A- 63254105	20-10-88
		ZA-A- 8801776	02-09-88
EP-A-302831	08-02-89	CA-A- 1304739	07-07-92
		DE-A- 3880920	17-06-93
		DE-T- 3880920	07-10-93
		JP-A- 1070440	15-03-89
		US-A- 4977293	11-12-90
		US-A- 5100987	31-03-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/CH 95/00309

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G02B1/04 C08F2/50 G03F7/031 C08F290/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G02B C08F G03F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,0 632 329 (CIBA-GEIGY) 4. Januar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-21
A	EP,A,0 281 941 (MERCK PATENT) 14. September 1988 ---	1-21
A	EP,A,0 302 831 (CIBA-GEIGY) 8. Februar 1989 -----	1-21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

- 9. 05. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andriollo, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichen

PCT/CH 95/00309

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-632329	04-01-95	AU-B- 6603994	23-02-95
		CA-A- 2127200	03-01-95
		CN-A- 1102825	24-05-95
		CZ-A- 9401610	18-01-95
		FI-A- 943129	03-01-95
		HU-A- 69305	28-09-95
		JP-A- 7089925	04-04-95
		NO-A- 942495	03-01-95
		NZ-A- 260892	27-02-96
		PL-A- 304064	09-01-95
		ZA-A- 9404758	03-01-95
EP-A-281941	14-09-88	DE-A- 3738567	22-09-88
		AU-B- 608573	11-04-91
		AU-B- 1262488	15-09-88
		CA-A- 1337353	17-10-95
		DE-D- 3886071	20-01-94
		ES-T- 2060611	01-12-94
		JP-A- 63254105	20-10-88
		ZA-A- 8801776	02-09-88
EP-A-302831	08-02-89	CA-A- 1304739	07-07-92
		DE-A- 3880920	17-06-93
		DE-T- 3880920	07-10-93
		JP-A- 1070440	15-03-89
		US-A- 4977293	11-12-90
		US-A- 5100987	31-03-92